

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

Rec'd PCT/PTO 28 JAN 2005

(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

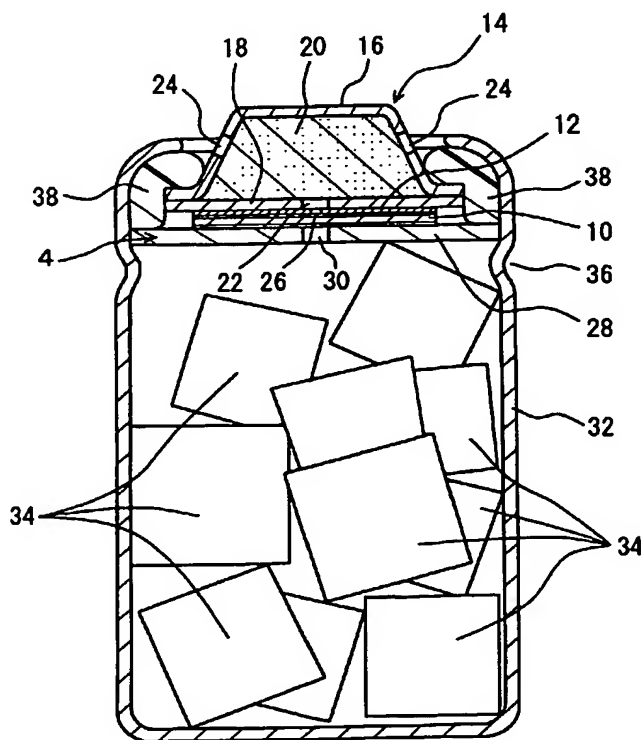
(10) 国際公開番号
WO 2004/011923 A1

- (51) 国際特許分類: G01N 27/406, 27/416
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009553
(22) 国際出願日: 2003年7月28日 (28.07.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-222731 2002年7月31日 (31.07.2002) JP
特願2002-333273 2002年11月18日 (18.11.2002) JP
特願2003-17145 2003年1月27日 (27.01.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): フィガロ技研株式会社 (FIGARO ENGINEERING INC.) [JP/JP]; 〒562-0036 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 智弘 (INOUE, Tomohiro) [JP/JP]; 〒562-0036 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会社内 Osaka (JP). 大越 秀樹 (OKOSHI, Hideki) [JP/JP]; 〒562-0036 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会社内 Osaka (JP). 兼安 一成 (KANEYASU, Kazunari) [JP/JP]; 〒562-0036 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会社内 Osaka (JP).
(74) 代理人: 塩入 明, 外 (SHIOIRI, Akira et al.); 〒659-0093 兵庫県芦屋市船戸町4番1-4 09号室 Hyogo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

/続葉有/

(54) Title: PROTON CONDUCTOR GAS SENSOR

(54) 発明の名称: プロトン導電体ガスセンサ



(57) Abstract: A proton conductor gas sensor whose durability at high temperature is enhanced by using gel not converted to sol even at high temperature in a water reservoir. Fine particles of silica are gelled by adding water thereto and agitating the mixture under shear force. The thus obtained gel (34) is placed in a water reservoir of proton conductor gas sensor (2) and fed through steam introduction port (30) to MEA (10).

(57) 要約: 高温でもソル化しないゲルを水溜に用いて、プロトン導電体ガスセンサの高温耐久性を向上させる。シリカの微粒子に水を加えて、せん断力を加えながら攪拌してゲル化する。このゲル34をプロトン導電体ガスセンサ2の水溜に収容し、水蒸気導入孔30からMEA10に供給する。



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- USのための発明者である旨の申立て (規則
4.17(iv))

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

プロトン導電体ガスセンサ

利用分野

- 5 この発明はプロトン導電体ガスセンサに関し、特にその水溜に関する。

従来技術

特許文献 1 特開 2 0 0 0 - 1 4 6 9 0 8 (米国特許 6 2 0 0 4 4 3)

特許文献 2 米国特許 5 6 5 0, 0 5 4

- 10 特許文献 3 米国特許 4 8 2 0, 3 8 6

特許文献 4 特開 2 0 0 2 - 3 5 0 3 9 3

特許文献 1 ～ 3 は、水溜を備えたプロトン導電体ガスセンサの構造を開示している。特許文献 1 では、プロトン導電体膜の表裏に検知極と対極とを設けて ME A とし、ME A を疎水性で多孔質の導電性炭素シートでサンドイッチする。上下
15 の炭素シートを開口付きの一对の金属板で挟み込み、ガスケットで水溜の金属缶に固定する。水溜の水蒸気は、下部金属板の開口から疎水性の炭素シートを介して対極に達し、周囲雰囲気は上部金属板の開口から検知極に達する。これらによって検知極と対極とで必要な電極反応が生じ、起電力や電流値などにより、周囲
20 雰囲気中の検知対象ガスを検出できる。

- 25 しかしながら液体の水を水溜に收容すると、水溜温度の急上昇などにより水溜内の空気が膨張して、水が押し出されるおそれがある。そこで水をゲル化することが考えられる(特許文献 3)が、ポリアクリル酸系などの吸水性ポリマーでは、 Na^+ などの金属イオンが含まれるため、ME A を汚染するおそれがある。発明者はそこで天然高分子をゲル化剤とすることを検討したが、高温でゲルがゾル化し、センサ出力に影響することを見出した。従って、金属イオン含有量が少なく、かつ高温でゾル化しないゲルが必要である。また水溜の有効寿命を延ばすため、保持できる水の量が大きなゲル化剤が好ましい。

特許文献 2 では、金属缶の下部を水溜とし、その上部にワッシャを配置して、MEA をワッシャ上に置き、MEA の上側にキャップを配置する。この結果、金属缶が対極に接続され、キャップが検知極に接続される。

5 発明の概要

発明の課題

この発明の課題は、高温でもゾル化しないゲルを水溜に用いることにより、プロトン導電体ガスセンサの高温耐久性を向上させることにある。

この発明での追加の課題は、ゲル化剤の具体的な組成を提供することにある。

10 この発明での追加の課題は、MEA と水溜側の金属板との間の、疎水性炭素シートを不要にすることにある。

この発明での追加の課題は、MEA と金属板の間の疎水性炭素シートを除いた際に、水溜側の金属板を利用してガスの分配経路を設けることにある。

15 この発明の課題はまた、プロトン導電体ガスセンサの出力ばらつきを小さくすることにある。

この発明の課題はまた、プロトン導電体ガスセンサの新たな構造を提供することにある。

発明の構成

20 この発明は、プロトン導電体膜と検知極と対極とからなるMEA を備えたセンサ本体に、水溜から水蒸気を供給するようにしたセンサにおいて、分散媒の水中に分散質の無機微粒子を分散させたゲルで、前記水溜に水を蓄えるようにしたことを特徴とする。

25 無機微粒子の組成は任意であるが、好ましくは無機微粒子を製造が容易なシリカの微粒子とし、特に保水量が大きいゲル化剤として、珪素の化合物を気相で分解した、いわゆる乾式法のシリカが好ましい。

また好ましくは、前記センサ本体が、前記MEA の他に、水溜側の開口付き金

属板を備え、かつMEAと前記金属板とを直接に接触させる。金属板の種類は、プロトン導電体膜中のスルホン酸基などに対する耐食性の点から、ステンレスまたはチタン及びチタン合金が好ましい。

特に好ましくは、前記金属板のMEA側表面に、ガス分配用の凹凸を設ける。

- 5 凹凸の形状は任意で、例えば金属板の周辺側と中心側との間に、ガス流路を設けるものとする。

発明の作用と効果

- 10 この発明では、プロトン導電体ガスセンサの水溜にゲル化した水を用い、そのゲル化剤にシリカやアルミナなどの無機微粒子を用いる。このようなゲル化剤は1次粒径が例えば5～50nm程度で、ゲル化すると、1次粒子がチェーン状に連鎖してネットワーク状の構造体（網目構造）をなす。水はネットワーク内に保持され、ゲル化剤のチェーンとチェーンとの間が分散媒の水で満たされている。そして連続相の水中にゲル化剤のチェーンがネットワーク状に存在し、このネットワークによりゲル化しているものである。
- 15

- このようなゲル化剤には例えばシリカの微粒子やアルミナの微粒子、チタニアの微粒子などがあり、特に珪素やアルミニウム、チタンなどの化合物を気相で分解したいわゆる乾式法によるものが好ましい。乾式法で得られたゲル化剤は、金属イオンの含有量を例えば数ppm以下と極めて小さくでき、湿式法の場合でも製造条件を選べば金属イオン含有量を極めて小さくできる。これは、アクリル酸ポリマーなどの合成高分子を用いたゲル化剤とは異なり、ポリマー中の金属イオンに起因する浸透圧を利用して、水をゲル化させているのではないからである。また無機微粒子をゲル化剤に用いたゲルは、合成高分子や天然高分子をゲル化剤とした場合と異なり、70℃程度でもゾル化しない。このため、MEAを汚染する恐れが少なく、ガスセンサの高温耐久性を向上させる。さらに栄養分を含まないため雑菌が繁殖することが無く、従って防腐剤も不要で、防腐剤に起因するMEAの汚染を考慮する必要がない。
- 20
- 25

乾式法で得られた無機微粒子をゲル化剤とすると、少量のゲル化剤で多量の水を保持できる。例えば乾式法シリカの場合、ゲル中のゲル化剤の量を10～30 wt%、特に18～25 wt%程度にでき、ゲル中の大部分は水である。これに対して通常のシリカゲルは湿式法で製造され、例えば珪酸ソーダを水中で加水分解し、

5 1次粒子径や比表面積を調整して製造される。湿式法のシリカゲルは、吸着剤などとして使用されているもので、保持できる水の量はゲルの乾燥重量の10 wt%以下である。このため水溜に少量の水しか蓄えられず、ガスセンサの寿命あるいは水の補給の間隔が短くなる。

ゲル化剤の製法は任意であるが、珪素の気相化合物の熱分解、例えば SiCl_4 や

10 SiHCl_3 の水蒸気などによる熱分解、などを用いて製造できる。気相での熱分解で得られる粒子はほぼ球状で、粒径は極めて小さく、例えば5～50 nm程度である。ゲル化剤の組成は、例えば気相化合物の熱分解で微粒子が得られるものが好ましく、 SiCl_4 等の熱分解で製造できるシリカ微粒子を用いたゲル化剤が特に好ましい。

15 水溜の水をゲル化すると、液体の水がMEAに達するおそれがなく、MEAとその水溜側に配置された金属板との間の、疎水性炭素シートが不要になる。疎水性炭素シートは燃料電池用の高価な部材であり、これを不要にできると、プロトン導電体ガスセンサのコストを削減できる。

COセンサや NH_3 センサ、 H_2S センサなどのように、水素以外のガスを検出する場合、水素感度を小さくする必要がある。発明者は、MEAの対極を水溜の側の金属板に直接接触させると、COなどに対する水素の相対感度が増すことを見出した。そして金属板の表面に凹凸を設けると、水素の相対感度を小さくできることを見出した。

MEAの水溜側に対極を配置する場合、対極を金属板に直接接触させ、かつ金属板表面が鏡面ないしは平滑であると、対極と金属板との間に水素の拡散経路が生じ難い。これに対して、金属板の表面に凹凸を設けると、この凹凸が水素の拡散経路となり、対極側に回り込んだ水素は凹凸を介して対極のほぼ全面に拡散し、

25

検知極側の水素感度と打ち消しあって、水素感度を小さくできる。また水溜側に検知極を設ける場合、金属板表面の凹凸を用いて、検知対象ガスを検知極のほぼ全面に分配できる。

5 発明者の経験によると、プロトン導電体ガスセンサの感度のばらつきは、プロトン導電体膜やその電極が正しい位置にない、プロトン導電体膜へのガスの拡散が均一に制御されていない、などにより生じる。これらの内で、プロトン導電体膜などの位置ずれは、センサ出力の変動が激しいので、ばらつきというよりもガスセンサの不良となる。拡散の制御が不均一であることは、ガスセンサ出力が拡散の容易さに比例するため、センサ出力のばらつきの原因となる。この要素が、
10 センサ出力のばらつきでの最大の原因となる。

ここでキャップに均一に小径のガス導入孔を設けて拡散を制御することは難しいが、キャップと別体にした金属板に正確な径のガス導入孔を設けて、拡散を制御することは比較的容易である。このためこの発明では、ガスセンサの出力ばらつきを小さくできる。

15 この発明のプロトン導電体ガスセンサでは、MEAとその上下一対の導電板とを、樹脂製のリング上部材に挟み込んで、つばで上下から押圧して固定する。このガスセンサでは、リング状部材を熱変形させることにより少なくとも一方のつばを形成して製造できるので、かしめが不要になる。そのためかしめに伴うMEAの位置ずれがなく、またネジ止めも不要なので、小型で低コストなプロトン導電体ガスセンサが得られる。
20

このようなプロトン導電体ガスセンサの製造方法では、例えばMEAと上下一対の導電板を樹脂製のリング状部材にセットし、この部材を熱変形させて、上下一対の導電板を挟み込むようにするので、かしめやネジ止めなしに、プロトン導電体ガスセンサを製造できる。

25

図面の簡単な説明

図1は実施例のプロトン導電体ガスセンサの断面図である。

図 2 は実施例のプロトン導電体ガスセンサでの封孔体から ME A までの部材を示す図である。

図 3 は実施例のプロトン導電体ガスセンサでの、下部金属板を平面視と水平断面視とで示す図である。

5 図 4 は変形例の下部金属板の平面図である。

図 5 は下部金属板の他の変形例の平面図である。

図 6 は他の変形例での拡散制御板と上部炭素シートとを示す図である。

図 7 は図 6 の変形例での、センサ本体を示す断面図である。

図 8 は実施例のプロトン導電体ガスセンサの組み立て工程を示す工程図である。

10 図 9 は実施例のプロトン導電体ガスセンサの 70℃ 耐久特性を示す特性図である。

図 10 は従来例のプロトン導電体ガスセンサの 70℃ 耐久特性を示す特性図である。

図 11 は第 2 の実施例のプロトン導電体ガスセンサでのセンサ本体の断面図である。

15 図 12 は第 2 の実施例でのセンサ本体の分解状態を示す図である。

図 13 は第 2 の実施例でのセンサ本体の組み付け工程を示す図である。

最適実施例

図 1 ～図 9 に、実施例とその変形を示す。図 1 ～図 3 において、2 はプロトン導電体ガスセンサで、4 はセンサ本体であり、ME A 10 と拡散制御板 12 並びに封孔体 14、金属ワッシャ 28 で構成されている。ME A 10 は、図 2 に示すように、プロトン導電体膜 42 の拡散制御板 12 側に検知極 44 を設け、ワッシャ 28 側に対極 46 を設けたものである。なお検知極 44 と対極 46 との配置を逆転することができ、その場合、プロトン導電体膜 42 に貫通孔を設けて、周囲
25 雰囲気を検知極へ供給し、対極側を周囲雰囲気からシールすればよい。この場合も、後述の水蒸気導入孔 30 をワッシャ 28 に設けて、水溜から水蒸気を検知極へ供給する。

拡散制御板 12 はステンレスやチタンなどの薄板からなり、厚さは例えば 0.1 mm 程度で、打ち抜きなどにより直径 0.1 mm 程度の拡散制御孔 26 を設けてある。金属の拡散制御板 12 に代えて、フッ素樹脂膜などのガス透過性膜を用いて拡散制御を施しても良い。封孔体 14 は拡散制御板 12 の上流側で、被毒物質や誤報の原因となるガスを除去するためのもので、金属のキャップ 16 と金属の底板 18 とから成り、その間にガス吸着用の活性炭やシリカゲル、ゼオライトなどから成るフィルタ材 20 を充填してある。このシリカゲルは、シリカが連続相で、ガスを吸着するための通常のシリカゲルである。また通常のシリカゲルでは、保持し得る水の量はゲルの乾燥重量の 10% 以下である。なお保水量は、例えばゲルを入れた容器を倒した際に、1 日以上経過してもたれ出さずに保持できる水の量をいう。

底板 18 の例えば中央部に開口 22 があり、キャップ 16 の側面に開口 24 を設け、開口 22 と開口 24 とは封孔体 14 の軸方向に沿って重ならないように配置する。そして開口 22, 24 の少なくとも一方を、複数設けることが好ましい。このようにしてフィルタ材 20 の全領域がフィルタとして作用するようにし、その寿命を長くする。ワッシャ 28 はステンレスやチタンなどの金属板から成り、拡散制御板 12 に比べて肉厚の例えば 0.5 mm 厚とし、1 箇所～複数箇所に水蒸気導入孔 30 を設けて、水溜からの水蒸気を対極へ供給する。水蒸気導入孔 30 は、例えば直径 0.5 mm 程度と、拡散制御孔 26 よりも大きくする。

32 は金属缶で、34 は微粉末の乾式法のシリカをゲル化剤として、純水をゲル化したゲルで、さいころ状、円柱状などの適宜の形状をしている。36 は凹部で、金属ワッシャ 28 を支持し、38 はガasket で、封孔体 14 と金属缶 32 との間に配置してある。そして金属缶 32 の上部をかしめることにより、センサ本体を金属缶 32 に対して固定し、封孔体 14 を金属缶 32 から絶縁し、センサ本体 4 の各部での電氣的導通とシールとを行う。

図 2, 図 3 に、センサ本体各部の構造を示すと、拡散制御板 12 の周囲雰囲気側に封孔体 14 があり、拡散制御板 12 の MEA 10 側の底面には、拡散制御孔

26に連通する多数の溝40が例えば放射状に配置してある。溝40は、拡散制御孔26から供給された周囲雰囲気、拡散制御板12の表面に沿って分配し、検知極の各部へ供給するためのものである。なお溝40の形状は任意で、拡散制御孔26と連通し、拡散制御板12の表面の凹凸を利用してガスの流路を形成するものであればよい。

ワッシャ28側では、MEA10と重なる位置のやや外周側から水蒸気導入孔30側へ、複数の溝48を設ける。ここでは溝48を水蒸気導入孔30と連通させたが、図4のワッシャ50のように、溝52を水蒸気導入孔30と連通させなくてもよい。溝48、52は、拡散制御孔26からMEA10の外側まで拡散した水素を、再度ワッシャ28などの表面に沿って対極へと供給するためのものである。

水素は拡散係数が大きくシールが困難なので、MEA10の外周を迂回して、溝48、52へと達することができる。これに対して検出対象のCOなどは、拡散係数が小さいので、MEA10の外周を介しての拡散はほとんど無視できる。水素が溝48、52から対極側に供給されると、検知極側の水素感度と対極側の水素感度とが打ち消し合い、COなどの検知対象ガスに対する水素の相対感度を低下させることができる。なおここでは検知対象ガスをCOとしたが、アンモニアやH₂S、NO_x、SO_xなどとしても良い。またワッシャに設ける凹凸は溝に限らず任意の形状で良く、MEA10の周囲から対極側へと水素を拡散できる流路であればよい。例えば図5のワッシャ54では、ローレット状の溝56を設けて、水素を拡散させている。

実施例では、拡散制御板12に溝40を設けて検知対象ガスを供給するようにしたが、拡散制御板12とMEA10との間に、炭素シートを配置して周囲雰囲気を供給するようにしても良い。このような例を図6、図7に示す。64はステンレスやチタンなどの金属の拡散制御板で、その中央部に直径0.1mm程度の拡散制御孔26を打ち抜きなどで設ける。封孔体14の底板を例えば厚さ0.5mmのステンレスとして、エッチングにより直径0.1mm程度の拡散制御孔を設けると、直

径が深さの 1 / 5 の孔をエッチングで設けることになる。このようにするとエッチング精度が不足するため、ガスセンサの出力分布が標準偏差で、図 6 , 図 7 の実施例での出力分布の、 3 ~ 4 倍になった。封孔体 1 4 などとは別体に、封孔体の底板よりも肉薄の拡散制御板 6 4 を設けて、打ち抜きなどで底板などの開口よりも小径の拡散制御孔 2 6 を設けることにより、均一なガスセンサの出力が得られる。拡散制御板 6 4 と ME A 1 0 との間に炭素シート 6 6 を設ける。炭素シート 6 6 は肉厚が数 1 0 ~ 1 0 0 μ m 程度の部材で、多孔質で疎水性であり、導電性がある。また炭素シートは、ME A 1 0 とワッシャ 2 8 の間にも設けても良い。このような場合、ワッシャ 2 8 等の溝は不要になる。

図 8 に、ガスセンサ 2 の組立手順を示す。シリカの微粒子として、SiCl₄などを気相で加水分解して得た、シリカの微粒子を用いる。この微粒子の粒径は 5 ~ 5 0 nm 程度で、球状である。また気相で熱分解するので、Na イオンなどの含有量は極めて少なく、乾燥時の嵩密度は 5 0 ~ 1 0 0 g / リットル程度で、比表面積は 2 0 0 m² / g 程度である。

このシリカの微粒子に水を加えながら、みずほ工業 (株) 製のウルトラミキサーなどで、せん断力を加えながら攪拌する。この間に、せん断力によりシリカ微粒子のネットワークが崩れて、見掛けの粒径は 1 0 ~ 1 0 0 μ m から例えば 1 μ m 以下のものを含むように減少し、攪拌を終えて静置すると、チクソトロピーによりゲル化する。静置によりゲル化剤粒子の見掛けの平均粒径は再度 1 0 μ m 以上へと増加する。これはシリカ微粒子のチェーンが攪拌により崩れて、静置により再度チェーンが成長してネットワークが形成されることを示していると考えられる。そして新たに形成されたネットワークの内部に、詰まりシリカのチェーンとチェーンとの間を満たすように、液体の水が保持されるものと考えられる。得られたゲルは安定で、放置してもゾル化せず、得られたゲルをそのままの形状で、あるいは円柱状やサイコロ状などの所望の形状にカットして、金属缶に収容する。ゲルの組成は、例えば乾式シリカ微粒子が 2 0 wt%、水が 8 0 wt% とする。そして金属缶の窪み部の上部にワッシャと ME A 並びに拡散制御板をセットし、封孔体

とガasketをセットして、金属缶をかしめる。そして完成したガスセンサを検査する。

図 9, 図 10 に、プロトン導電体ガスセンサの高温耐久特性を示す。図 9 は、図 1 ~ 図 3 の実施例のガスセンサ 2 の特性を示し、10 個のガスセンサの出力を最大/最小の範囲で示す。図 10 は、ゲル化剤として澱粉系の多糖類であるカラギーナンを用いた、ガスセンサ 5 個の出力分布を示す。なお実施例ではゲル化剤の重量の 4 倍の水を加え、従来例ではゲル化剤の重量の 5 倍の水を加えた。これらのセンサを 70℃の雰囲気中に保管し、時々常温常湿雰囲気へ取り出して、CO 300 ppm 中での出力を測定した。縦軸の出力は増幅回路の出力であり、実際には任意単位である。

実施例では 70℃中で 40 日以上経過しても、出力に大きな変化は見られなかった。これに対して図 10 の従来例では、5 日程度で出力が低下するものが表れ、20 日以上経過すると、全てのセンサの出力が初期値から大きく変動した。次に、高温耐久後のセンサを分解してゲルを調べると、実施例ではゲルの形状は最初のままであったが、従来例ではゲルの形状が崩れ、高温でゲルがゾル化していたことが認められた。そしてゾル化したゲルが水蒸気導入孔から ME A へ浸入して、センサ特性が変化したものと考えられる。

発明者はこれ以外に、ポリアクリル酸などの合成高分子系のゲル化剤を用いてガスセンサを試作した。このようなガスセンサでは、70℃で数日以上エージングすると、CO に対する出力が不可逆に低下した。また合成高分子系のゲル化剤は、Na⁺イオンなどのアルカリ金属イオンを多量に含有するので、ゾル化すると金属イオンで ME A が汚染されることになる。

カラギーナンなどの天然高分子ゲル化剤では、ゲルに指で触って 1 週間室温に放置すると、雑菌がゲルの全面に広がっていることが認められた。これに対して微粒子のシリカをゲル化剤とするゲルでは、指で触ってもその位置にのみ雑菌が繁殖し、他の位置まで雑菌が広がることはなかった。これは無機物の微粒子をゲル化剤とすると、雑菌のエネルギー源がゲルに含まれていないので、増殖できな

いことを意味する。このように無機物の微粒子を用いたゲル化剤では、防腐剤を添加する必要がない。

ゲル化剤の例として乾式法のシリカを示したが、これに限るものではない。ゲル化剤は、無機物で、従って防腐剤の必要が無くかつ高温でゾル化しにくく、さらにアルカリ金属イオンなどの金属イオンや塩素イオンなどの陰イオンの含有量が少なく、例えばこれらの合計で100wtppm以下で、保水力が高く、例えばゲル中のゲル化剤の乾燥重量を30wt%以下としてゲルを倒しても、ゲルが垂れ出さないようなものが好ましい。構造面から見ると、ゲル化剤の微粒子がチェーン状に連鎖してネットワークを構成し、ネットワークの内部に水を収容したものが好ましい。この場合、水はチェーンとチェーンとの間に存在する。そしてこのためには、ゲル化剤を加えた水を攪拌等によりゾル化でき、その後の静置や加熱などによりゲル化するものが好ましい。製造時のゲル中のゲル化剤濃度は、例えば10～30wt%、好ましくは18～25wt%とする。材料面から見ると、ゲル化剤には乾式法のシリカの他に、乾式法のアルミナなどがある。

なお乾燥剤として通常に用いられるシリカゲルは、珪酸ナトリウムを加水分解して得られたものであり、Na⁺イオンを不純物として多量に含んでいる。また保持し得る水の量は僅かで、シリカゲルの乾燥重量の10wt%以下である。プロトン導電体ガスセンサの寿命は、水溜から供給し得る水蒸気の量に依存するので、含水率の低いゲルを用いるのは非実用的である。

実施例 2

図11～図13に、第2の実施例を示す。これらの図において、102はセンサ本体で、プロトン導電体膜106の一方の表面に対極108を、他方の表面に検知極110を設けたMEA104を用いたものである。プロトン導電体膜106には、固体高分子プロトン導電体の膜などを用いる。MEA104の検知極110側の表面にカーボンフィルム112を、対極108側の表面にカーボンフィルム114を積層する。カーボンフィルム112、114は、例えば多孔質のカ

一ボンシートをフッ素樹脂などで疎水化した、導電性の多孔質膜で、検知極 1 1 0 や対極 1 0 8 へのガスの分配と、後述の金属板 1 1 8, 1 2 2 との導電性コンタクトとを行う。検知極 1 1 0 側のカーボンフィルム 1 1 2 は、雰囲気中のガスを検知極 1 1 0 に分配し、対極 1 0 8 側のカーボンフィルム 1 1 4 は水溜からの水蒸気を対極 1 0 8 に分配する。なお対極 1 0 8 側のカーボンフィルム 1 1 4 は、
5 設けなくても良い。

1 1 6 はリング状弾性体で、例えばポリウレタンのエラストマーなどを用いる。1 1 8, 1 2 2 は金属板で、例えばステンレスやチタンの薄板などを用い、1 2 0 は対極 1 0 8 側の金属板 1 1 8 に設けた開口で、例えば図 1 に示した水溜から水蒸気を導入する。1 2 4 は、検知極 1 1 0 側の金属板 1 2 2 に設けた拡散制御孔である。弾性体 1 1 6 は、金属板 1 1 8, 1 2 2 の間で、MEA 1 0 4 の周縁をシールして、検知極 1 1 0 側から対極 1 0 8 側へ周囲雰囲気が回り込むことや、後述の本体ハウジング 1 4 0 と金属板 1 1 8, 1 2 2 との隙間から、周囲雰囲気などが回り込むのを防止する。
10

15 対極 1 0 8 側の金属板 1 1 8 は例えば肉厚 0. 5 mm 程度の金属板を用い、開口 1 2 0 は例えば直径が 0. 5 mm 程度で、エッチングやプレスによる打ち抜きなどで形成する。拡散制御孔 1 2 4 は孔径の精度が重要で、開口 1 2 0 よりも小さな開口である。このため検知極 1 1 0 側の金属板 1 2 2 を、金属板 1 1 8 よりも薄肉の、例えば肉厚 0. 1 mm 程度の金属板で構成し、拡散制御孔 1 2 4 は、孔径の精度を増すため、プレスによる打ち抜きで形成する。なお金属板 1 2 2 は肉厚が
20 小さいので、エッチングで拡散制御孔 1 2 4 を形成しても良いが、打ち抜きに比べてオーバーエッチングやアンダーエッチングにより孔径のばらつきが増加する。

1 2 6 は封孔体で、金属キャップ 1 2 8 と下部金属板 1 3 0 とからなり、これらの間に活性炭やシリカゲル、ゼオライトなどのフィルタ材 1 3 2 を充填し、ガス導入孔 1 3 4, 1 3 6 から周囲の雰囲気を拡散制御孔 2 4 へ供給する。そしてフィルタ材 1 3 2 により、被毒ガスや誤報の原因となるガスを除去する。ガス導入孔 1 3 4, 1 3 6 は、少なくともその一方が封孔体 1 2 6 の軸方向中心から離
25

れた位置に配置し、ここではガス導入孔 1 3 4 を封孔体 1 2 6 の軸方向中心に配置し、ガス導入孔 1 3 6 を金属キャップ 1 2 8 の側面に複数個設ける。このようにしてフィルタ材 1 3 2 が全体的に使用され、その寿命が延びるようにする。なお下部金属板 1 3 0 を設けず、金属キャップ 1 2 8 に拡散制御孔 1 2 4 を設けた
5 金属板 1 2 2 を直接溶接などで取り付けても良い。

1 4 0 は樹脂製の本体ハウジングで、リング状の部材であり、樹脂の材料には好ましくは熱可塑性樹脂を用い、例えばポリプロピレン、ABS、ナイロン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、などを用いる。本体ハウジング 1 4 0 には熱硬化性樹脂も用い得るが、熱変形前にリング状に成型するのが困難である。本体ハウジング 1 4 0 には、ゴム状の樹脂を用いて、ゴムの弾力で上下から金属板 1 1
10 8, 1 2 2 を押圧するようにしても良いが、ゴム状の樹脂は、7 0℃程度の高温にさらされた際にガスを発生して、MEA 1 0 4 に影響を及ぼすおそれがある。

1 4 2 は本体ハウジング 1 4 0 の底部で、本体ハウジング 1 4 0 の成形時に最初からこのような形に成形しておく。1 4 4 は側部で、1 4 5 はその内側の溝部
15 で、1 4 6 はセンサ本体 1 0 2 の組み付け時に熱変形により設けた頂部である。本体ハウジング 1 4 0 は、側部 1 4 4 の内側の溝部 1 4 5 に、金属板 1 1 8 から下部金属板 1 3 0 までを收容し、これらを一對のつばとしての底部 1 4 2 と頂部 1 4 6 とで挟み込み、底部 1 4 2 と頂部 1 4 6 間の押圧力で、封孔体 1 2 6 ~ 金属板 1 1 8 を固定すると共に、これらの間の気密性や電氣的接続を確保する。

20 本体ハウジング 1 4 0 の上部を熱可塑性樹脂の軟化温度付近に加熱しながら、封孔体 1 2 6 側に力を加えると、本体ハウジング 1 4 0 の上部が熱変形して頂部 1 4 6 となる。その後の冷却に伴い、頂部 1 4 6 は収縮しようとするので、頂部 1 4 6 から底部 1 4 2 の向きに働く押圧力が発生する。これらの押圧力により、下部金属板 1 3 0 と金属板 1 2 2 との電氣的コンタクトが確保され、同様に金属
25 板 1 2 2 とカーボンフィルム 1 1 2, カーボンフィルム 1 1 2 と検知極 1 1 0 間の電氣的接続が確保される。これと同様にして、金属板 1 1 8 とカーボンフィルム 1 1 4、並びにカーボンフィルム 1 1 4 と対極 8 間の電氣的接続が確保される。

また頂部 1 4 6 と底部 1 4 2 間の押圧力により、気密性が確保され、例えば下部金属板 1 3 0 の周縁や金属板 1 1 8 の周縁などを介して回り込むガスを遮断できる。

頂部 1 4 6 の熱変形後の押圧力を用いてセンサ本体 1 0 2 を固定するので、かしめのように衝撃を加えることがない。発明者の経験では、かしめを用いて ME A 1 0 4 やカーボンフィルム 1 1 2, 1 1 4 など金属板 1 1 8, 1 2 2 間に位置決めすると、5 % 程度の頻度でカーボンフィルム 1 1 2, 1 1 4 や ME A 1 0 4 の位置ずれが発生した。位置ずれの生じたセンサは不良品となるが、熱変形を用いると機械的な衝撃がないので、このような不良が発生しない。また熱変形後の収縮力を利用した押圧では、下部金属板 1 3 0 や金属板 1 1 8 の周方向に沿って、ほぼ均一に圧力を加えることができる。

図 1 2 にセンサ本体 1 0 2 の要部の分解状態を示すと、ME A 1 0 4 の検知極 1 1 0 寄りにカーボンフィルム 1 1 2 があり、対極 1 0 8 寄りにカーボンフィルム 1 1 4 がある。カーボンフィルム 1 1 2, 1 1 4 や ME A 1 0 4 はそれぞれ膜厚数十 μ m 程度の部材で、これらは同径であり、リング状弾性体 1 1 6 がその周囲を取り巻いている。カーボンフィルム 1 1 4 の下側には、肉厚の金属板 1 1 8 があり、直径の大きな開口 1 2 0 を設けてある。これに対して、カーボンフィルム 1 1 2 の上側には肉薄の金属板 1 2 2 があり、打ち抜き加工により直径 0. 1 mm 程度の拡散制御孔 1 2 4 を設けてある。そして金属板 1 2 2 に重なって、封孔体 1 2 6 を配置してある。

図 1 3 に、センサ本体 1 0 2 の組み付け工程を示す。ME A 1 0 4 とカーボンフィルム 1 1 2, 1 1 4、金属板 1 1 8, 1 2 2 並びに封孔体 1 2 6 を、ハウジングの底部 1 4 2 上にセットする。続いてハウジングの上部を下部金属板 1 3 0 側へと加熱しながら押圧すると、熱変形により頂部 1 4 6 が形成される。これによって本体ハウジング 1 4 0 への組み付けが終了し、ハウジング 1 4 0 が冷却すると、頂部 1 4 6 に働く収縮力のために、底部 1 4 2 と頂部 1 4 6 との間に前記の押圧力が発生する。そしてこの押圧力で、センサ本体 1 0 2 の各部材の位置決

めがなされ、電氣的なコンタクトや必要な気密性が確保される。

実施例では底部 1 4 2 を事前に成形し、頂部 1 4 6 をセンサ本体 1 0 2 の組み付け時に熱変形させたが、逆に頂部 1 4 6 を事前に成形し、底部 1 4 2 をセンサ本体の組み付け時に熱変形させても良い。また封孔体 1 2 6 はフィルタ材 1 3 2
5 を收容するための部材で、特に設けなくても良く、また封孔体 1 2 6 を金属板 1 1 8, 1 2 2 などと一体に本体ハウジング 1 4 0 に組み付ける必要はない。

請求の範囲

1. プロトン導電体膜と検知極と対極とからなるMEAを備えたセンサ本体に、水溜から水蒸気を供給するようにしたセンサにおいて、
- 5 分散媒の水中に分散質の無機微粒子を分散させたゲルで、前記水溜に水を蓄えるようにしたことを特徴とする、プロトン導電体ガスセンサ。
2. 前記ゲル中の無機微粒子がシリカの微粒子であることを特徴とする、請求の範囲第1項のプロトン導電体ガスセンサ。
3. 前記シリカの微粒子が珪素化合物を気相で分解して得たものであることを
- 10 特徴とする、請求の範囲第2項のプロトン導電体ガスセンサ。
4. 前記センサ本体が、前記MEAの他に、水溜側の開口付き金属板を備え、かつMEAと前記金属板とを直接に接触させたことを特徴とする、請求の範囲第1項のプロトン導電体ガスセンサ。
5. 前記金属板のMEA側表面に、ガス分配用の凹凸を設けたことを特徴とする、請求の範囲第4項のプロトン導電体ガスセンサ。
- 15 6. 前記MEAの水溜とは反対側に、周囲の雰囲気を導入するための開口を備えたキャップを設け、該キャップとMEAとの間に、キャップの開口と連通しかつキャップの開口よりも小径の拡散制御孔を備えた薄板を配置したことを特徴とする、請求の範囲第1項のプロトン導電体ガスセンサ。
- 20 7. 前記センサ本体ではMEAが上下一対の導電板の間に挟み込まれ、
前記上下一対の導電板の周縁部を、リングの内側に上下一対のつばとその間の溝を有する樹脂製のリング状部材に保持して、上下からリング状部材のつばで押圧して固定したことを特徴とする、請求の範囲第1項のプロトン導電体ガスセンサ。
- 25 8. プロトン導電体膜と検知極と対極とからなるMEAを備えたセンサ本体に、水溜から水蒸気を供給するようにしたセンサにおいて、
前記MEAの水溜とは反対側に、周囲の雰囲気を導入するための開口を備えた

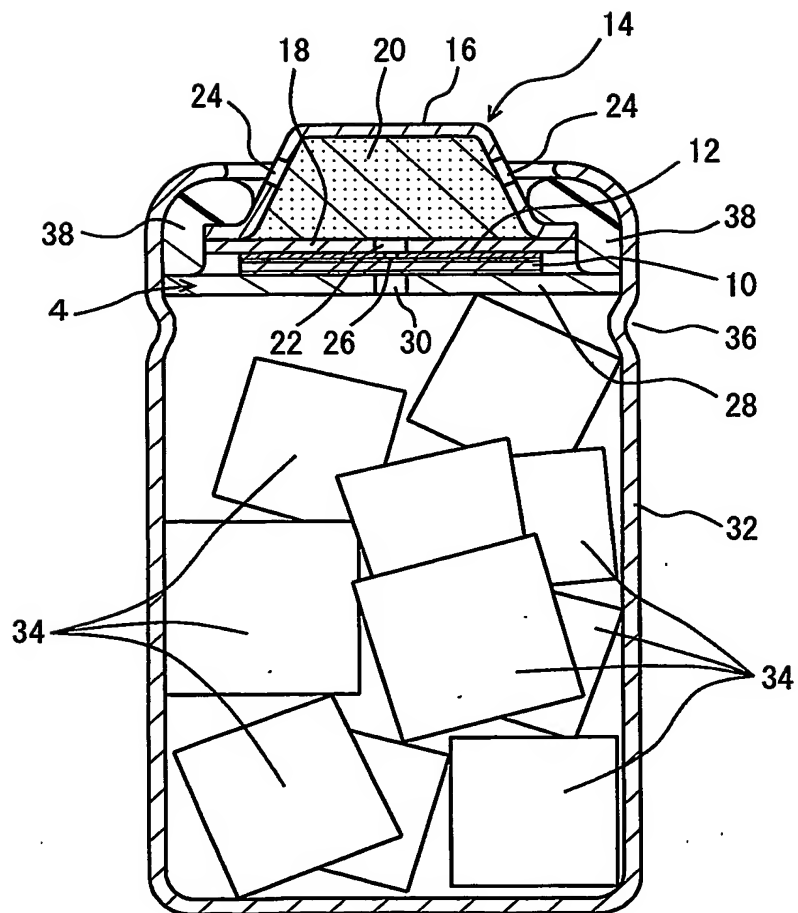
キャップを設け、該キャップとMEAとの間に、キャップの開口と連通しかつキャップの開口よりも小径の拡散制御孔を備えた薄板を配置したことを特徴とする、プロトン導電体ガスセンサ。

9. プロトン導電体膜の表裏に少なくとも検知極と対極とを設けたMEAを上
5 下一対の導電板の間に挟み込んだセンサ本体と、水溜とを備えたプロトン導電体
ガスセンサにおいて、

前記上下一対の導電板の周縁部を、リングの内側に上下一対のつばとその間の
溝を有する樹脂製のリング状部材に保持して、上下からリング状部材のつばで押
圧して固定したことを特徴とする、プロトン導電体ガスセンサ。

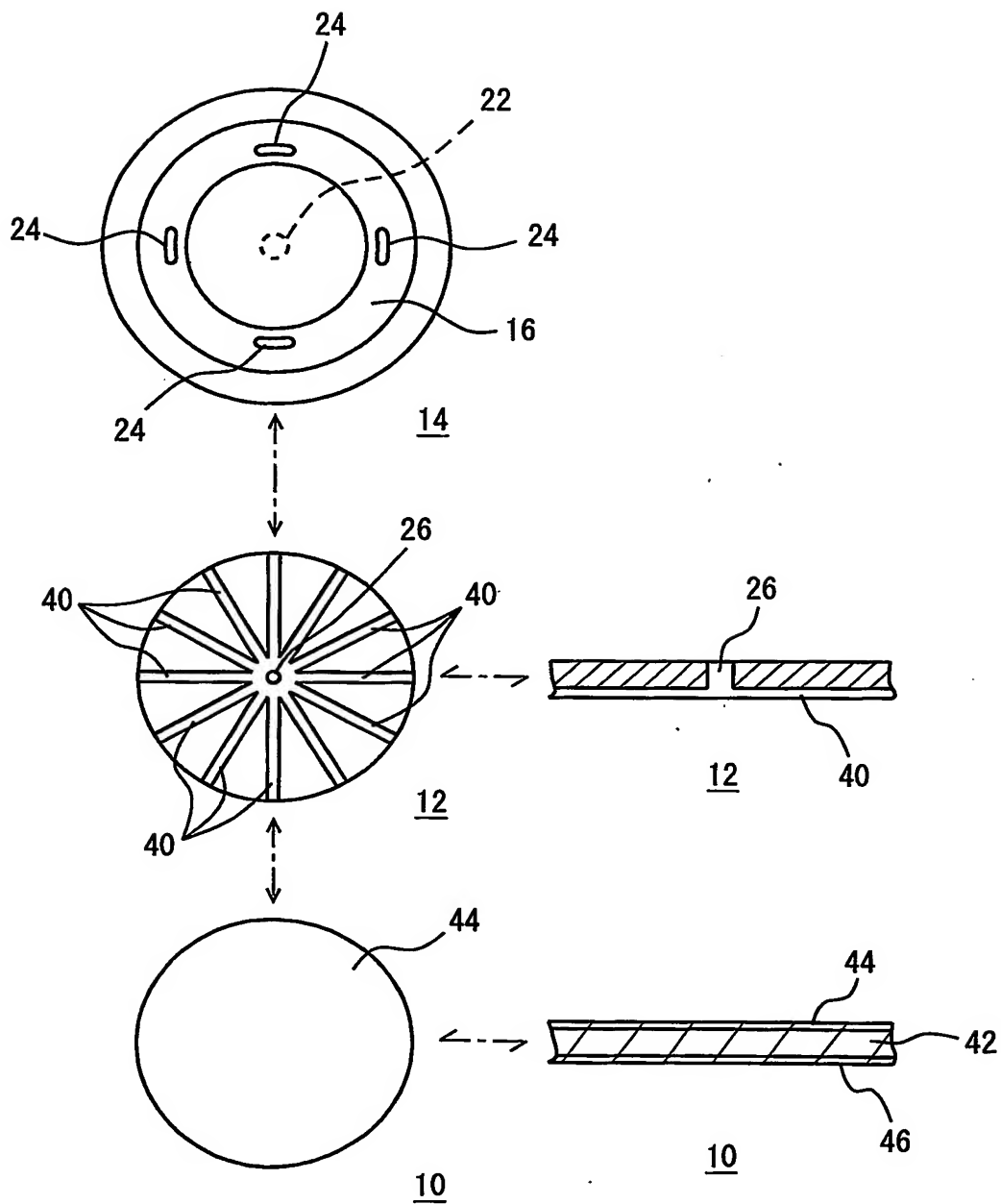
1 / 10

図 1



2 / 1 0

图 2



3 / 1 0

図 3

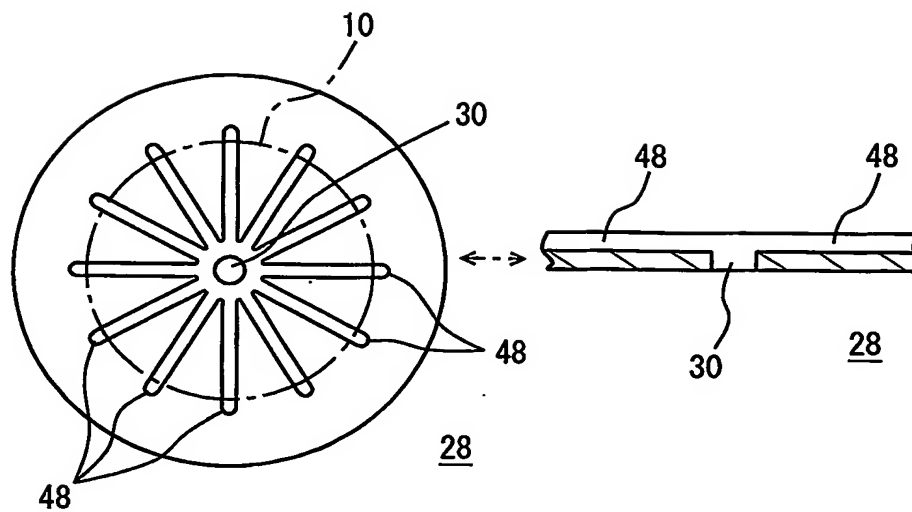
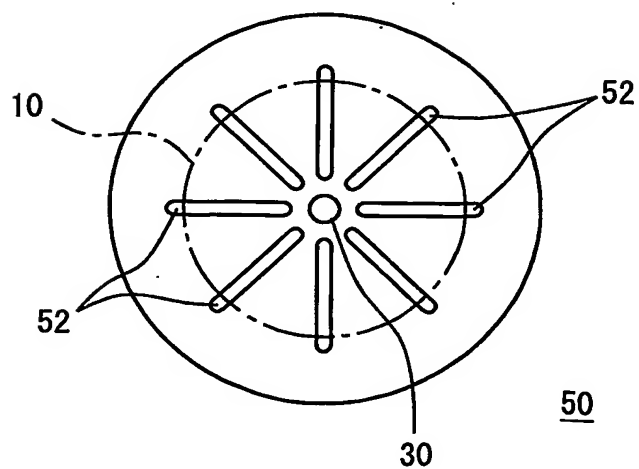


図 4



4 / 1 0

図 5

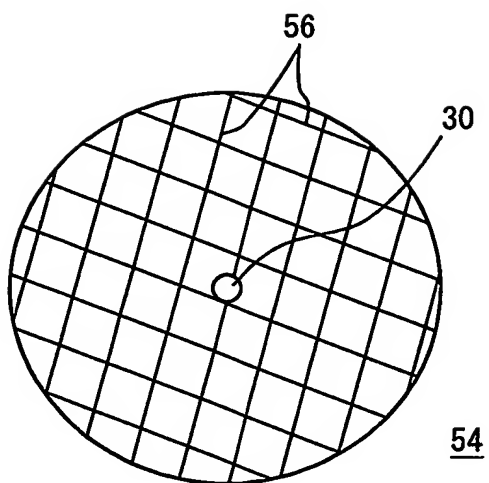


図 6

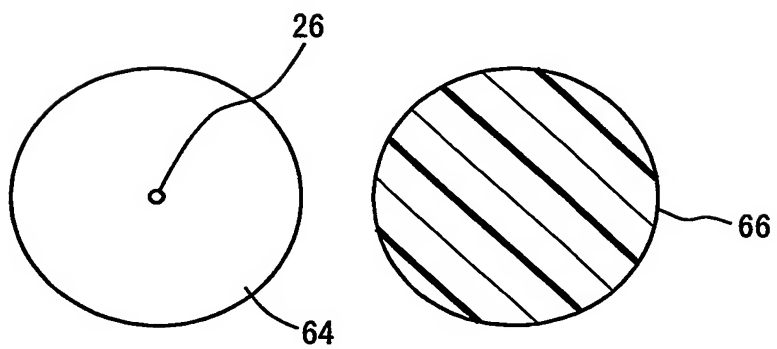


図 7

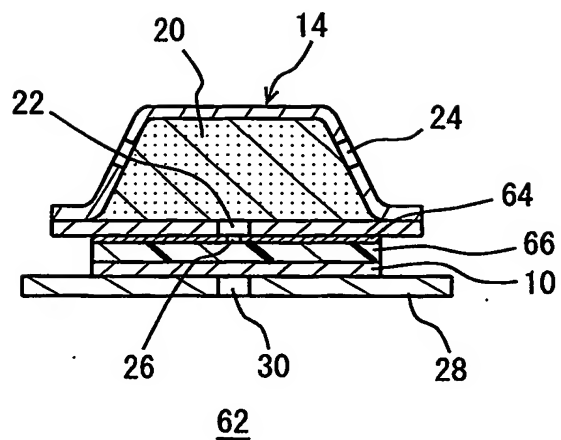
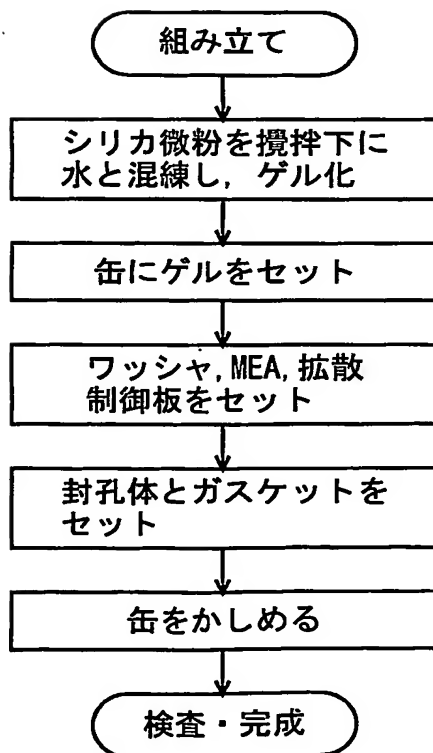
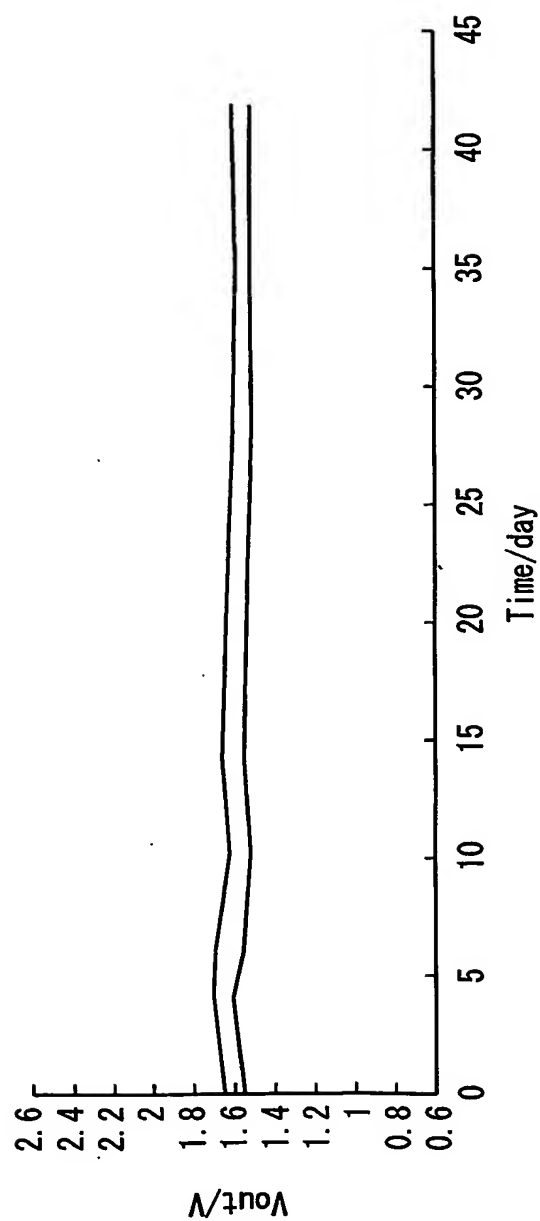


図 8



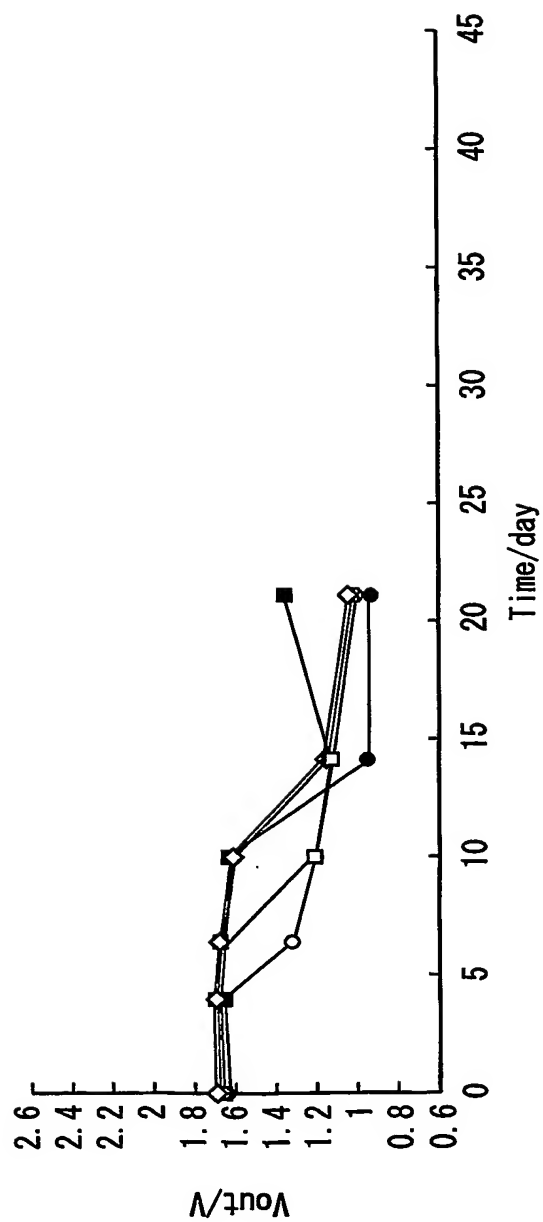
6 / 10

図 9



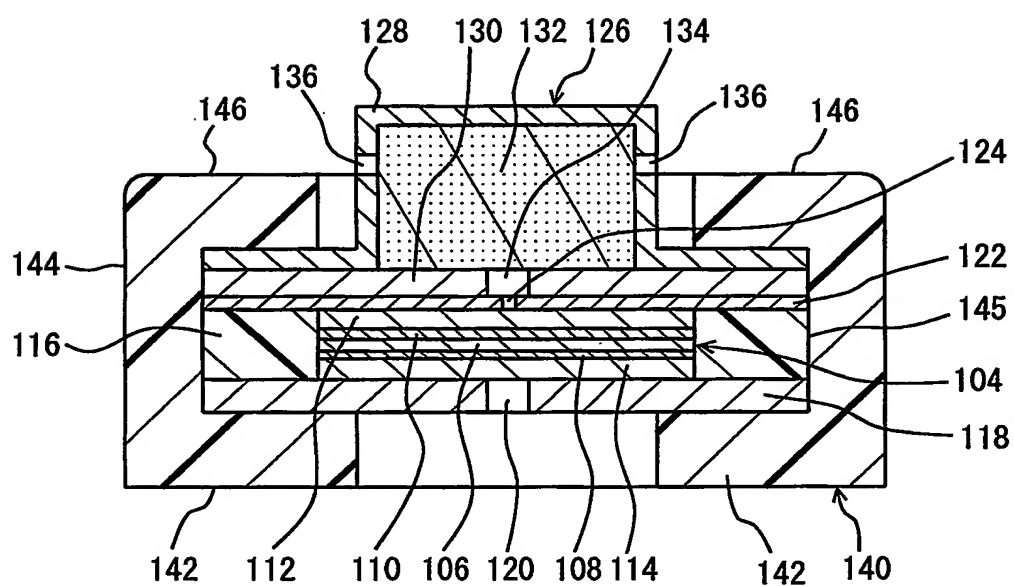
7 / 10

図 10



8 / 1 0

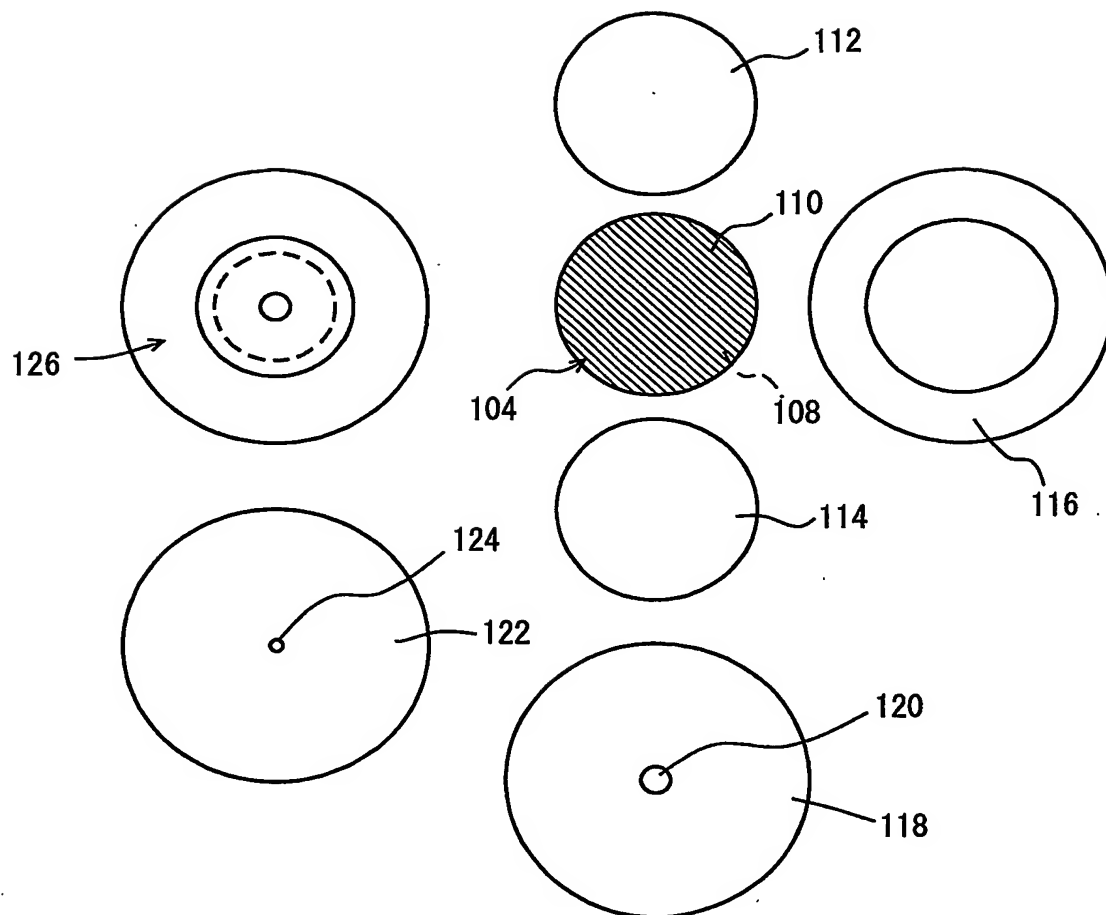
図 1 1



1 0 2

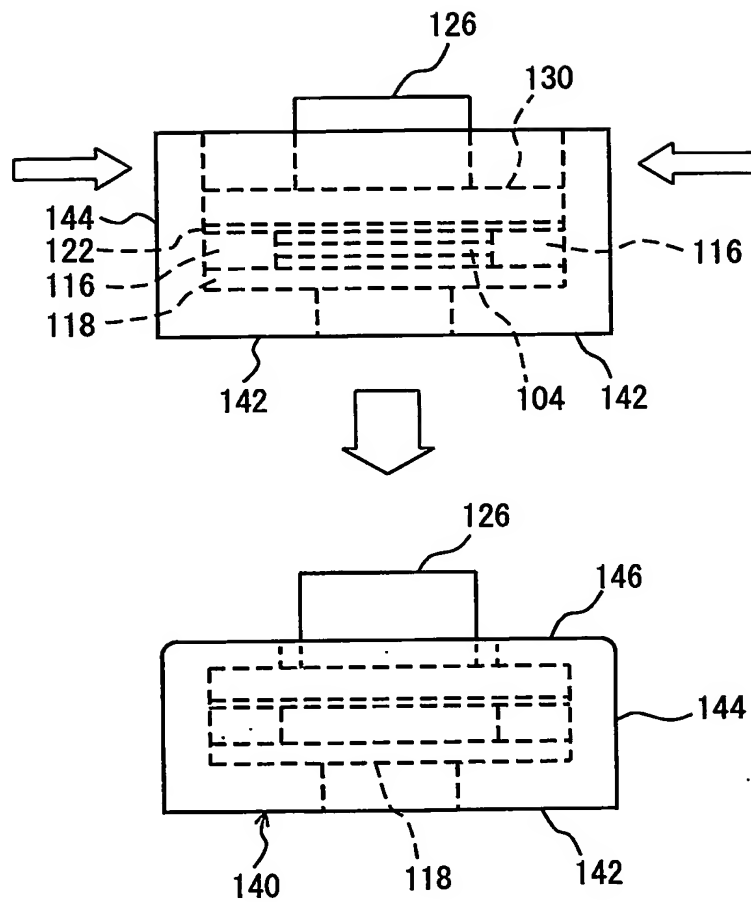
9 / 10

図 12



10/10

図 13



102

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G01N27/406, G01N27/416

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G01N27/26-27/49

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 12-146908 A (ATWOOD INDUSTRIES INC.), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text; Figs. 1 to 11 & EP 990895 A2 & US 6200443 B1	1-9
A	US 4820386 A (Giner, Inc.), 11 April, 1989 (11.04.89), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-9
A	EP 762117 A3 (ATWOOD INDUSTRIES INC.), 12 March, 1997 (12.03.97), Full text; Figs. 1 to 8 & DE 69624885 D & AU 4971296 A & WO 96/24052 A1 & US 5573648 A1 & US 5650054 A1 & EP 807249 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 October, 2003 (28.10.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09553

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2002-350393 A (Figaro Engineering Inc.), 04 December, 2002 (04.12.02), Full text; Figs. 1 to 7 (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09553

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to claims 1 to 7, claim 8 and claim 9 is a proton conductor gas sensor wherein steam is supplied from a water reservoir to a sensor body comprising an MEA composed of a proton conductor film, a detection electrode and a counter electrode.

However, it has become apparent as a result of search that the proton conductor gas sensor comprising the above structure is disclosed in:

JP 2000-146908 A (Atwood Industries, Inc.) 26 May, 2000 (26.05.00),
US 5650054 A (Atwood Industries, Inc.) 22 July, 1997 (22.07.97), and
US 4820386 A (Giner, Inc.) 11 April, 1989 (11.04.89),
(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09553

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

and hence lacks novelty.

Therefore, the proton conductor gas sensor comprising the above structure does not reach beyond the state of the prior art, and accordingly the common matter does not constitute special technical features within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ G 0 1 N 2 7 / 4 0 6, G 0 1 N 2 7 / 4 1 6

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ G 0 1 N 2 7 / 2 6 - 2 7 / 4 9

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

J I C S T ファイル (J O I S)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 12-146908 A (アトウッド インダストリーズ インク.) 2000. 05. 26 全文、第 1 - 1 1 図 & EP 990895 A2 & US 6200443 B1	1 - 9
A	US 4820386 A (Giner, Inc.) 1989. 04. 11 全文、第 1 - 8 図 (ファミリーなし)	1 - 9

☒ C 欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 0 . 0 3

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 1 . 0 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

黒田 浩一

2 J

9 2 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 762117 A3 (ATWOOD INDUSTRIES INC.) 1997. 03. 12 全文、第 1 - 8 図 & DE 69624885 D & AU 4971296 A & WO 96/24052 A1 & US 5573648 A1 & US 5650054 A1 & EP 807249 A	1 - 9
P, A	JP 2002-350393 A (フィガロ技研株式会社) 2002. 12. 04 全文、第 1 - 7 図 (ファミリー無し)	1 - 9

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1-7、請求の範囲 8、請求の範囲 9 に共通の事項は、プロトン導電体膜と検知極と対極とからなる MEA を備えたセンサ本体に、水溜から水蒸気を供給するようにしたプロトン導電体ガスセンサ、である。

しかしながら、調査の結果、上記構成を備えたプロトン導電体ガスセンサは、

JP 2000-146908 A (アトウッド インダストリーズ、インク.) 2000.05.26

US 5650054 A (Atwood Industries, Inc.) 1997.07.22

US 4820386 A (Giner, Inc.) 1989.04.11 に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、上記構成を備えたプロトン導電体ガスセンサは、先行技術の域を出ないから、PCT 規則 13.2 の第 2 文の意味において、この共通の事項は特別な技術的特徴ではない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

Specification

Proton conductor gas sensor

Field of the Invention

The present invention relates to a proton conductor gas sensor, and in particular, relates to a water reservoir thereof.

Background of the Invention

- | | |
|------------|---|
| Document 1 | Unexamined Japanese patent 2000-146908 (USP6200443) |
| Document 2 | USP5650,054 |
| Document 3 | USP4820,386 |
| Document 4 | Unexamined Japanese patent 2002-350393 |

Documents 1 through 3 disclose structures of proton conductor gas sensors having water reservoirs. In document 1, a sensing electrode and a counter electrode are provided on both sides of a proton conductive membrane to form an MEA, and the MEA is sandwiched with hydrophobic and porous electro-conductive carbon sheets. The upper and lower carbon sheets are interposed by a pair of metal plates having openings, and they are fixed in a metal can with a water reservoir. Water vapor from the water reservoir moves through the opening of the lower metal plate and, via the hydrophobic carbon sheet, reaches the counter electrode. The ambient atmosphere diffuses through the opening of the upper metal plate to the sensing electrode. Thus, necessary electrode reactions take place at both the sensing electrode and the counter electrode, and the electromotive force, the current value, etc. enable the detection of a gas in the ambient atmosphere.

If liquid water, however, is contained in the water reservoir, for example, with a sudden rise in the water reservoir temperature, the air in the water reservoir swells to extrude water. A countermeasure against this is to gelate water as taught in document 3. If a

water absorbing polymer such as polyacrylic one is used for the reservoir, it may contaminate the MEA because it contains metal ions such as Na^+ . Hence the present inventors considered using a natural polymer as a gelling agent but found that such a gel is solated at elevated temperature to affect the sensor output. Accordingly, a gel having a low content of metal ions and not being solated at elevated temperature is required. Moreover, to extend the service life of the water reservoir, a gelling agent that can hold a large amount of water is desirable.

In document 2, a lower part of a metal can is used as a water reservoir, a washer is arranged above the lower part of the metal can, an MEA is placed on the washer, and a cap is arranged on the upper side of the MEA. As a result, the metal can is connected to the counter electrode, and the cap is connected to the sensing electrode.

Summary of the Invention

Objects of the Invention

One object of the present invention is to enhance the durability at elevated temperature of proton conductor gas sensors with a gel for the water reservoir not solated even at elevated temperature.

Another object of the present invention is to provide a preferable composition of the gelling agent.

Another object of the present invention is to make a hydrophobic carbon sheet between the MEA and the metal plate on the water reservoir redundant.

Another object of the present invention is to provide a gas distribution channel by the metal plate on the water reservoir, when the hydrophobic carbon sheet between the MEA and the metal plate is eliminated.

Another object of the present invention is to minimize the dispersion in the proton conductor gas sensor outputs.

Still another object of the present invention is to provide a new structure of proton conductor gas sensors.

Features of the Invention

In the present invention, a proton conductor gas sensor wherein water vapor is supplied from a water reservoir to a sensor body having an MEA comprising a proton conductive membrane, a sensing electrode, and a counter electrode, the sensor is characterized in that the water reservoir reserves gel comprising water as a dispersion medium and inorganic fine particles as a dispersoid dispersed in the water.

The composition of the inorganic fine particles is discretionary. Preferably, the inorganic fine particles are silica fine particles that can be produced easily. And in particular, as a gelling agent having a large water-holding capacity, the so-called dry method silica, obtained by decomposing a silicon compound in vapor phase, is desirable.

Moreover, preferably, the sensor body having, in addition to the MEA, a metal plate having an opening towards the water reservoir and contacting the MEA directly. As for the kind of the metal plate, from the viewpoint of corrosion resistance against sulfonic acid group, etc. in the proton conductive membrane, stainless steel or titanium or titanium alloy is preferable.

Particularly preferably, the metal plate has concaves and convexes on its surface towards the MEA for gas distribution. The configurations of the concaves and convexes are discretionary, and for example, a gas channel is provided between the circumferential side and the central side of the metal plate.

Advantages of the Invention

In the present invention, gelated water is used in the water reservoir of the proton conductor gas sensor, and inorganic fine particles, such as silica or alumina, are used as its gelling agent. The gelling agent has a primary particle diameter of, for example, from about

5 to 50 nm, and when water is gelated, the primary particles will link with each other in chains to form a network structure or a mesh structure. Water is retained in the network, and the space between chains of the gelling agent is filled with water, the dispersion medium. The chains of the gelling agent are present in the water of continuous phase in the form of network, and the water is gelated by this network.

Such gelling agents include, for example, fine particles of silica, alumina, or titania. In particular, it is preferable to use a gelling agent produced by the so-called dry method where the fine particles are produced by decomposing a compound of, for example, silicon or aluminum or titanium in vapor phase. In a gelling agent obtained by the dry method, the content of metal ions can be minimized extremely, for example, down to several ppm or under. When the gelling agent is produced by a conventional wet method, if the production conditions are adequately chosen, the metal ion content can be reduced extremely. This is because, while gelling agents comprising synthetic polymers, such as acrylic acid polymer, gelate with osmotic pressure according to the metal ion, the gelling agents used in the invention do not depend upon the osmotic pressure. Moreover, the gels made from inorganic fine particle gelling agents are not solated at around 70°C in contrast to the gels from a synthetic polymer or a natural polymer gelling agent. Accordingly, the contamination of the MEA by the metal ions does not happen, and the durability of the gas sensor at elevated temperature is enhanced. Furthermore, as no nutrients are contained in the gel, miscellaneous bacteria will not grow, and therefore, no antiseptic agent is needed. Thus in turn, the contamination of the MEA caused by an antiseptic agent does not happen.

When inorganic fine particles made by the dry method are used as the gelling agent, a large amount of water can be retained by a small amount of the gelling agent. For example, in the case of a dry method silica, the amount of the gelling agent in the gel can be set at about 10 to 30 wt%, and in particular, at about 18 to 25 wt%, and the greater part of the gel is water. Conventional silica gel is produced by a wet method, where, for example, sodium silicate is hydrolyzed in water, while adjusting the primary particle diameter and specific surface area. The wet method silica gel is used as, for example, adsorbent, and the amount

of water it can hold is 10 wt% or less of the dry weight of the gel. Only a small amount of water can be contained in the water reservoir, and in turn, the service life of the gas sensor or the interval of water replenishment is short.

The production method of a gelling agent is discretionary. It can be produced by pyrolysis of a vapor phase compound of silicon, for example, pyrolysis of SiCl_4 or SiHCl_3 with steam or the like. Fine particles that are obtained by pyrolysis in vapor phase are substantially spherical and extremely small in particle diameter, for example, about 5 to 50 nm. As for the gelling agent composition, fine particles obtained by pyrolysis of a vapor-phase compound are preferable, and in particular, a gelling agent comprising silica fine particles produced by pyrolysis of SiCl_4 or the like is preferable.

When water in the water reservoir is gelated, liquid water in it does not reach the MEA, and therefore, the hydrophobic carbon sheet between the MEA and the metal plate above the water reservoir becomes redundant. The hydrophobic carbon sheet is an expensive member for fuel cell, and if this is made redundant, the cost of the proton conductor gas sensor is reduced.

When a gas other than hydrogen is to be detected, for example, CO , NH_3 , or H_2S is to be detected, it is necessary to reduce the sensor's hydrogen sensitivity. The present inventors have found that, when the counter electrode of the MEA is made to contact directly the metal plate on the water reservoir, the relative sensitivity to hydrogen in relation to CO or the like is increased. The present inventors have also found that, when the surface of the metal plate is provided with concaves and convexes, the relative sensitivity to hydrogen is reduced.

If the counter electrode of the MEA is arranged towards the water reservoir, if the counter electrode is made to contact directly the metal plate, and if the surface of the metal plate is mirror-finished or flat and smooth, it is hard to provide a hydrogen diffusion channel between the counter electrode and the metal plate. In contrast to it, when the surface of the metal plate is provided with concaves and convexes, such concaves and convexes will provide diffusion channels for hydrogen reaching the counter electrode substantially over

the entire surface of the electrode. As a result, the hydrogen sensitivities at the both electrodes cancel with each other, and thus the hydrogen sensitivity of the gas sensor in total is reduced. When the sensing electrode is provided towards the water reservoir, a gas to be detected can be distributed substantially all over the surface of the sensing electrode, similarly by the concaves and convexes on the surface of the metal plate.

The inventors have experienced that the dispersion of the sensitivities among the proton conductor gas sensors was caused by, for example, that the proton conductive membrane or its electrodes were not positioned in the right position, and that gas diffusion to the proton conductive membrane was not controlled uniformly. Of such causes, the dislocation of the proton conductive membrane or the electrodes results in remarkable variations in the sensor outputs. And they were beyond an allowable dispersion of the sensor outputs. Non-uniform control of the gas diffusion similarly causes dispersion of the sensor outputs, because they are proportional to the gas provided by the diffusion. And this factor was the largest cause of dispersion of the sensor outputs.

It is difficult to control the diffusion even by providing a cap with a gas introducing hole of a small diameter. It, however, is relatively easy to control the diffusion by providing a metal plate in addition to the cap and providing the metal plate with another gas introducing hole of an accurate diameter. Accordingly, in the present invention, the output dispersion of the gas sensors can be minimized.

In the proton conductor gas sensor according to the present invention, an MEA and its pair of upper and lower conductive plates are set in a ring-shaped member of resin, and they are pressed from above and below by flanges to be fixed. In the case of this gas sensor, since at least one flange can be formed by thermally deforming a ring-shaped member, no caulking is required. Accordingly, there will be no displacement of the MEA resulting from caulking, and no screwing is required. Hence a small-sized and low-cost proton conductor gas sensor can be obtained.

In the production method of the proton conductor gas sensor, for example, an MEA and a pair of upper and lower conductive plates are set in a ring-shaped member of resin,

and this member is thermally deformed to sandwich the pair of upper and lower conductive plates. Thus a proton conductor gas sensor can be produced without any caulking or screwing.

Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a sectional view of the proton conductor gas sensor of an embodiment.

Fig. 2 is a diagram illustrating members, from a cap body to an MEA, of the proton conductor gas sensor of Fig. 1.

Fig. 3 is a diagram illustrating a lower metal plate of the proton conductor gas sensor of the embodiment, in plan and in section.

Fig. 4 is a plan view of a lower metal plate of a modification.

Fig. 5 is a plan view of a lower metal plate of a second modification.

Fig. 6 is a diagram illustrating a diffusion control plate and an upper carbon sheet in the second modification.

Fig. 7 is a sectional view illustrating a sensor body of the modification of Fig. 6.

Fig. 8 is a process chart illustrating the assembling process of the proton conductor gas sensor of the embodiment.

Fig. 9 is a characteristic diagram illustrating the durability characteristics at 70°C of the proton conductor gas sensor of the embodiment.

Fig. 10 is a characteristic diagram illustrating the durability characteristics at 70 °C of a conventional proton conductor gas sensor.

Fig. 11 is a sectional view of the sensor body of the proton conductor gas sensor of the second embodiment.

Fig. 12 is a diagram illustrating the sensor body disassembled of the second embodiment.

Fig. 13 is a diagram illustrating the assembling process of the sensor body of the second embodiment.

Best Embodiment

Fig. 1 through Fig. 9 illustrate the embodiment and its modifications. In Fig. 1 through Fig. 3, 2 denotes a proton conductor gas sensor, and 4 denotes a sensor body comprising an MEA 10, a diffusion control plate 12, a cap body 14, and a metal washer 28. The MEA 10 comprises, as shown in Fig. 2, a proton conductive membrane 42, a sensing electrode 44 towards the diffusion control plate 12, and a counter electrode 46 provided towards the washer 28. The locations of the sensing electrode 44 and the counter electrode 46 may be reversed, and in that case, the proton conductor membrane 42 is provided with a through hole to supply the ambient atmosphere to the sensing electrode, and the counter electrode is sealed from the ambient atmosphere. The washer 28 is provided with a water vapor introducing hole 30, described later, to supply water vapor from a water reservoir in this case to the sensing electrode.

The diffusion control plate 12 comprises a thin plate of, for example, stainless steel or titanium, having thickness of, for example, about 0.1 mm. The plate 12 is provided with a diffusion control hole 26 of about 0.1 mm in diameter, made by punching or the like. In place of the metal diffusion control plate 12, a gas-permeable membrane such as a fluorocarbon resin membrane may be used to effect diffusion control. The cap body 14 is at the upstream of the diffusion control plate 12, and is designed to eliminate poisoning matters and gases that may cause false alarms. The cap body 14 comprises a metal cap 16 and a metal bottom plate 18, and is filled with filter material 20, such as activated carbon, silica gel and zeolite for gas adsorption. This silica gel is the conventional silica gel for gas adsorption, of which silica is of continuous phase. In the conventional silica gel, the amount of water can be held is not more than 10 % of the dry weight of the gel. The water retention capacity is defined as the amount of water that can be retained without any leakage for at least one day after the container holding the gel is toppled.

The bottom plate 18 is provided with an opening 22, for example, at the center thereof, and the cap 16 is provided with an opening 24 on the side thereof. The opening 22 and the opening 24 are so arranged that they do not overlap in the axial direction of the cap body 14. It is desirable that at least one of the opening 22 and the opening 24 is provided in plurality. In this way, all the area of the filter material 20 is made to function as filters, and in turn, their service life is extended. The washer 28 comprises a metal plate of stainless steel or titanium or the like, of which thickness is thicker than that of the diffusion control plate 12 and is, for example, 0.5 mm. The washer 28 is provided with one or plural water vapor introducing holes 30 to supply water vapor from the water reservoir to the counter electrode. The water vapor introducing hole 30 is made larger than the diffusion control hole 26 and is, for example, about 0.5 mm in diameter.

32 denotes a metal can, 34 denotes a gel made of pure water and a gelling agent. The gelling agent is fine particles of silica prepared by the dry method, and the gel is in an appropriate form such as cube or pillar. 36 denotes a concaved part for supporting the metal washer 28, and 38 denotes a gasket between the cap body 14 and the metal can 32. By caulking the upper part of the metal can 32, the sensor body is fixed to the metal can 32. The cap body 14 is insulated from the metal can 32, and electric connection and sealing are effected at various parts of the sensor body 4.

In Fig. 2 and Fig. 3, the structure of various parts of the sensor body is illustrated. The cap body 14 is towards the ambient atmosphere above the diffusion control plate 12, and a large number of grooves 40 connected to the diffusion control hole 26 are arranged, for example, in a radial form, on the bottom face of the diffusion control plate 12 above the MEA 10. The grooves 40 are designed to distribute the ambient atmosphere supplied from the diffusion control hole 26 along the surface of the diffusion control plate 12 to the sensing electrode uniformly. The configuration of the grooves 40 is discretionary. Any form is appropriate provided that the grooves are connected to the diffusion control hole 26 and provide a gas flow channel by concaves and convexes on the surface of the diffusion control plate 12.

On the washer 28, a plurality of grooves 48 are provided so that each groove 48 extends a little outside of an overlapping area with the MEA 10 from the water vapor introducing hole 30. While the grooves 48 are connected to the water vapor introducing hole 30, however, like the washer 50 of Fig. 4, the grooves 52 may not be connected to the water vapor introducing hole 30. The grooves 48, 52 are designed to supply hydrogen diffused through the diffusion control hole 26 to the counter electrode from the outside of the MEA 10 along the surface of the washer 28 or the like.

Hydrogen has a large diffusion coefficient and it is hard to seal out hydrogen. Hence hydrogen can reach the grooves 48, 52 along the periphery of the MEA 10. In contrast to it, gases such as CO have smaller diffusion coefficients, and their diffusion via the periphery of the MEA 10 can be neglected virtually. When hydrogen is supplied through grooves 48 or 52 to the counter electrode, the hydrogen sensitivity on the sensing electrode and the hydrogen sensitivity on the counter electrode will be canceled with each other, and thus the relative sensitivity to hydrogen to other gases such as CO can be reduced. Here the gas to be detected is CO, but it may be, for example, ammonia or H₂S or NO_x or SO_x. The concaves and convexes provided on the washer are not limited to grooves. They may have any configuration, provided that they provide channels diffuse hydrogen from the periphery of MEA 10 to the counter electrode. For example, in the washer 54 of Fig. 5, knuring-shaped grooves 56 are provided to diffuse hydrogen.

In the embodiment, grooves 40 are provided on the diffusion control plate 12 to supply the gas. However, a carbon sheet may be provided between the diffusion control plate 12 and the MEA 10 to supply the ambient atmosphere. Such an example is illustrated in Fig. 6 and Fig. 7. 64 denotes a diffusion control plate of a metal such as stainless steel or titanium, and a diffusion control hole 26 of about 0.1 mm in diameter is provided at the center thereof by punching or the like. If the bottom plate of the cap body 14 is stainless steel and its thickness is, for example, 0.5 mm and a diffusion control hole of about 0.1 mm in diameter is made by etching. In this case, a hole having a diameter of 1/5 of the depth is made by etching. This, however, resulted in deficient precision in etching, and the standard deviation

of the output distribution among the gas sensors was three to four times greater than that of the embodiment of Fig. 6 and Fig. 7. If a diffusion control plate 64 or the like, thinner than the bottom plate of the cap body, is provided independently of the cap body 14 or the like, and a diffusion control hole 26 of which diameter is smaller than that of the opening in the bottom plate is provided by punching, homogeneous output distribution among the gas sensors could be obtained. A carbon sheet 66 is provided between the diffusion control plate 64 and the MEA 10. The carbon sheet 66 is a member having a thickness ranging from about several tens to $100\ \mu\text{m}$, and is porous, hydrophobic and electro-conductive. A carbon sheet may also be provided between the MEA 10 and the washer 28. In such a case, grooves of the washer 28 or the like are not required.

Fig. 8 illustrates the assembling procedure of the gas sensor 2. As for fine particles of silica, silica fine particles obtained by the hydrolysis of SiCl_4 or the like in vapor phase are used. The particle diameter of these fine particles is from about 5 to 50 nm, and the fine particles are spherical. As the fine particles are obtained by thermal decomposition in vapor phase, the content of Na ion or the like is extremely small, and their bulk density in dry condition is about 50 to 100 g/liter and their specific surface area is about $200\ \text{m}^2/\text{g}$.

Water is added to the silica fine particles and the mixture is stirred, while being subjected to shearing force, by, for example, an ultramixer of MIZUHO INDUSTRIAL CO. LTD. During this time, the networks of the silica fine particles are broken and their apparent particle diameter is reduced from $10\text{--}100\ \mu\text{m}$ to a smaller value, for example, including those of $1\ \mu\text{m}$ or under. After mixing, when the mixture is left to stand, it gellates due to thixotropy. Due to being kept to stand, the apparent mean particle diameter of the gelling agent increases again to $10\ \mu\text{m}$ or over. This indicates that chains of silica fine particles are broken by mixing, and then when being left to stand, their chains grow again to form three-dimensional networks. It is considered that inside the formed networks, namely in spaces between chains and chains of silica, liquid water is retained. The resulting gel is stable and is not solated even when it is left to stand. The gel as it is or cut into desired forms such as columns or cubes is stored in the metal can. The composition of the gel is, for

example, 20 wt% of dry silica fine particles and 80 wt% of water. Above the concaved part of the metal can, the washer, the MEA and the diffusion control plate are set, then the cap body and the gasket are set, and the metal can is caulked. Then, the completed gas sensor is inspected.

Fig. 9 and Fig. 10 illustrate the durability characteristics at elevated temperature of the proton conductor gas sensor. Fig. 9 illustrates the characteristics of the gas sensor 2 of the embodiment of Fig. 1 through Fig. 3. Fig. 9 illustrates the maximum-minimum range of outputs of ten gas sensors. Fig. 10 illustrates the output distribution of five gas sensors using carrageenan as the gelling agent. Carrageenan is a starch polysaccharide.

In the embodiment, water of four times in weight of the gelling agent was added, and in the conventional gas sensor, water of five times in weight of the gelling agent was added. These sensors were kept in an atmosphere of 70°C, and they were taken out into an atmosphere of normal temperature and normal humidity from time to time to measure the output in 300 ppm of CO. The output taken on the ordinate is that of an amplifying circuit, and its unit is in practice arbitrary.

In the embodiment, after passage of 40 or more days in the atmosphere of 70°C, no significant changes were observed in the output. In contrast to it, in the conventional case of Fig. 10, a gas sensor marked a drop in output after about five days, and all the sensors marked significant changes in the output from their initial values after 20 days. Next, after the test of the durability at elevated temperature, the sensors were disassembled to examine the gels. In the embodiment, the gel retained the initial form. In the conventional sensors, the gel lost its initial form and was solated at the elevated temperature. It is considered that the solated gel penetrated through the water vapor introducing hole into the MEA, and in turn, the sensor characteristics changed.

In addition to the above-mentioned gas sensors, the present inventors experimentally produced gas sensors by using synthetic polymer type gelling agents such as polyacrylic acid. When such gas sensors were subjected to aging at 70 °C for several days or longer, the output corresponding to CO irreversibly dropped. Moreover, synthetic polymer type

gelling agents contain a large amount of alkali metal ions such as Na^+ ion, and hence if it is solated, the MEA will be contaminated with metal ions.

In the case of a natural polymer gelling agent such as carrageenan, when the gel was touched by fingers and then left to stand at room temperature for one week, growth of miscellaneous bacteria was found all over the gel. In contrast to it, in the case of the gel with silica fine particles as the gelling agent, when it was touched by fingers and then left to stand, miscellaneous bacteria grew only on those areas touched, and bacteria did not spread to the remaining areas. This means that when inorganic fine particles are used for a gelling agent, as energy sources for miscellaneous bacteria are not contained in the gel, bacteria can not grow. Thus there is no need of adding an antiseptic agent to a gelling agent using inorganic fine particles.

Dry method silica was indicated as an example of gelling agent, but gelling agents are not limited to it. A desirable gelling agent is inorganic fine particles, and therefore there is no need of an antiseptic agent. Moreover, it is hardly get solated at elevated temperature, and contents of metal ions such as alkali metal ions and contents of negative ions such as chlorine ion are low, for example, the total content of them is not more than 100 wtpm. Furthermore, its water-holding capacity is high, and for example, the dry weight of the gelling agent in the gel is not higher than 30 wt%, and even if the container of the gel is toppled, the gel will not drip off. From the viewpoint of structure, it is desirable that the fine particles of the gelling agent link in chains to form networks and water is retained inside the networks. In this case, water is present between chains and chains. To this end, it is desirable that water to which a gelling agent is added can be solated by mixing or the like, and then the mixture is gelated by standing or heating thereafter. The gelling agent concentration in the gel at the time of production is, for example, from 10 to 30 wt%, and preferably, from 18 to 25 wt%. From the viewpoint of materials, there are gelling agents using dry method silica, and those using dry method alumina, etc.

The conventional silica gel used as a desiccant obtained by hydrolysis of sodium silicate contains a large amount of Na^+ ion as an impurity. The amount of water that can be

retained is small, namely, not more than 10 wt% of the dry weight of the silica gel. The life of the proton conductor gas sensor depends on the amount of water vapor supplied from the water reservoir, and therefore, it is impractical to use a gel of low water content.

Embodiment 2

Fig. 11 through Fig. 13 illustrate the second embodiment. In these diagrams, 102 denotes a sensor body having an MEA 10, where a counter electrode 108 is provided on one face of a proton conductive membrane 106 and a sensing electrode 110 is provided on the other face thereof. As for the proton conductive membrane 106, a membrane of a solid polymer proton conductor or the like is used. A carbon film 112 is laid on the sensing electrode 110 of the MEA 104, and a carbon film 114 is laid on the counter electrode 108 thereof. The carbon films 112, 114 are, for example, electro-conductive and porous membranes, porous carbon sheets made hydrophobic with fluoro-carbon resin or the like. The carbon films 112, 114 distribute gas to the sensing electrode 110 and the counter electrode 108 and provide electro-conductive contacts with metal plates 118, 122, described later. The carbon film 112 on the sensing electrode 110 distributes gas in the atmosphere to the sensing electrode 110, and the carbon film 114 on the counter electrode 108 distributes also water vapor from the water reservoir to the counter electrode 108. The carbon film 114 on the counter electrode 108 may be omitted.

116 denotes a ring-shaped elastic body, and for example, elastomer of polyurethane is used. 118 and 122 denote metal plates, for example, thin plates of stainless steel or titanium. 120 denotes an opening made in the metal plate 118 below the counter electrode 108. The opening 120 introduces water vapor, for example, from the water reservoir shown in Fig. 1. 124 denotes a diffusion control hole provided in the metal plate 122 above the sensing electrode 110. The elastic body 116 seals the rim of the MEA 104 between the metal plates 118, 122 to prevent the ambient atmosphere from reaching the counter electrode 108, though the sensing electrode 110 or through the gaps between the sensor body housing 140, explained later, and the metal plates 118, 122.

The metal plate 118 below the counter electrode 108 is, for example, about 0.5 mm thick. Its opening 120 is, for example, about 0.5 mm in diameter, and is formed by etching or punching with a press. The diffusion control hole 124 is made with good precision in diameter. The hole 124 is smaller than the opening 120. The metal plate 122 above the sensing electrode 110 is formed from, for example, a metal plate of about 0.1 mm in thickness, thinner than the metal plate 118, and the diffusion control hole 124 is made by punching with a press so as to keep the hole diameter precisely uniform. As the metal plate 122 is thin, the diffusion control hole 124 may be formed by etching, but dispersion in the hole diameters will increase due to overetching or underetching.

126 denotes a cap body comprising a metal cap 128 and a lower metal plate 130. A filter material 132 such as activated carbon, silica gel and zeolite is filled in the space between them, and the ambient atmosphere is supplied through gas introducing holes 134, 136 to the diffusion control hole 124. Poisoning gases and gases causing false alarm are eliminated by the filter material 132. At least one of the gas introducing holes 134, 136 is arranged away from the axial center of the cap body 126. Here the gas introducing hole 134 is arranged at the axial center of the cap body 126, and a plurality of gas introducing holes 136 are provided in the side face of the metal cap 128. In this way, the entire filter material 132 is arranged to be used, and in turn the service life is extended. It may be possible not to provide the lower metal plate 130; a metal plate 122 with a diffusion control hole 124 may be directly mounted at the bottom of the cap 128 by, for example, welding.

140 denotes a sensor body housing of a resin. It is a ring-shaped member, and the resin material is, preferably, a thermoplastic resin; for example, polypropylene, ABS, nylon, acrylic resin or polycarbonate. A thermosetting resin may be used for the sensor body housing 140, but it is hard to mold the resin into a ring-shaped form before thermal deformation. A rubber-like resin may be used for the sensor body housing 140, and the metal plates 118, 122 may be arranged to be pressed from above and below by elastic forces of the rubber. However, a rubber-like resin might generate gas when exposed to elevated temperature of about 70 °C and affect the MEA 104.

142 denotes the bottom part of the sensor body housing 140, molded in such a form from the initial molding of the sensor body housing 140. 144 denotes the side part, and 145 denotes a groove part on the inner side of the side part 144. 146 denotes a top part provided by thermal deformation when assembling the sensor body 102. The sensor body housing 140 holds the metal plate 118 and the lower metal plate 130, and so on, in the groove part 145 on the inner side of the side part 144, and the parts held therein are sandwiched by a pair of flanges, namely, the bottom part 142 and the top part 146. Those parts of the cap body 126 and the metal plate 118, etc. are fixed by compression force between the bottom part 142 and the top part 146, and at the same time, airtightness and electric connections of these parts are secured.

When the upper part of the sensor body housing 140 is heated to around the softening temperature of the thermoplastic resin and forces are applied towards the cap body 126, the upper part of the sensor body housing 140 will undergo thermal deformation to provide the top part 146. When cooling down thereafter, the top part 146 tends to shrink, and in turn generate compression force working along the direction from the top part 146 towards the bottom part 142. The compression force secures electric contacts between the lower metal plate 130 and the metal plate 122, between the metal plate 122 and the carbon film 112, and between the carbon film 112 and the sensing electrode 110. Similarly, the force secures electric contacts between the metal plate 118 and the carbon film 114, and between carbon film 114 and the counter electrode 8. Moreover, the force between the top part 146 and the bottom part 142 secures airtightness, which for example prevents gas from migrating along the rim of the lower metal plate 130 or the rim of the metal plate 118.

As the sensor body 102 is fixed by using the compression force that is generated after thermal deformation of the top part 146, unlike caulking, no impact is given. According to the experience of the present inventors, when the MEA 104, the carbon films 112, 114, etc. were positioned between the metal plates 118, 122 by caulking, displacement of the carbon films 112, 114 or the MEA 104 occurred at a frequency of about 5 %. The sensors having such a displacement are rejected. When thermal deformation is used, as mechanical impacts

are not exerted, such defects will not occur. Moreover, pressing through the use of the contractive force after thermal deformation can apply pressure almost evenly along the circumferences of the lower metal plate 130 and the metal plate 118.

Fig. 12 illustrates the disassembled state of the major parts of the sensor body 102. The carbon film 112 is close to the sensing electrode 110 of the MEA 104, and the carbon film 114 is close to the counter electrode 108 thereof. The carbon films 112, 114 and the MEA 104 are members of which membrane thicknesses are about several tens μ m, and they have the same diameter. The ring-shaped elastic body 116 surrounds them. The thick metal plate 118 is beneath the carbon film 114, and the thick metal plate 118 is provided with the opening 120 of which diameter is large. In contrast to it, the thin metal plate 122 is above the carbon film 112, and the metal plate 122 is provided with the diffusion control hole 124 made by punching. The hole 124 has a diameter of about 0.1 mm. The cap body 126 is arranged over the metal plate 122.

Fig. 13 illustrates the assembling process of the sensor body 102. The MEA 104, carbon films 112, 114, metal plates 118, 122 and the cap body 126 are set on the bottom part 142 of the housing. Next, the upper part of the housing is heated and pressed towards the lower metal plate 130, the top part 146 will be formed by thermal deformation. This completes the assembly into the sensor housing body 140. When the housing 140 cools down, the compression force will be generated between the bottom part 142 and the top part 146 by the contraction in the top part 146. The respective members of the sensor body 102 are positioned by the force, and electric contacts and necessary airtightness are secured.

In the embodiment, the bottom part 142 is formed beforehand, and the top part 146 is thermally deformed during assembling the sensor body 102. However, conversely, the top part 146 may be formed beforehand, and then the bottom part 142 may be thermally deformed during assembling the sensor body. The cap body 126 is a member for storing the filter materials 132 and may be omitted. Moreover, it is not necessary to integrally assembling the cap body 126 together with the metal plates 118, 122 into the sensor body housing 140.

Claims

1. A proton conductor gas sensor wherein water vapor is supplied from a water reservoir to a sensor body having an MEA comprising a proton conductive membrane, a sensing electrode, and a counter electrode, said sensor characterized in that
said water reservoir reserves gel comprising water as a dispersion medium and inorganic fine particles as a dispersoid dispersed in the water.
2. A proton conductor gas sensor according to claim 1, characterized in that
said inorganic fine particles in said gel are silica fine particles.
3. A proton conductor gas sensor according to claim 2, characterized in that
said silica fine particles are made of a silicon compound decomposed in vapor phase.
4. A proton conductor gas sensor according to claim 1, characterized in that
said sensor body having, in addition to said MEA, a metal plate having an opening towards the water reservoir and contacting the MEA directly.
5. A proton conductor gas sensor according to claim 4, characterized in that
said metal plate has concaves and convexes on its surface towards the MEA for gas distribution.
6. A proton conductor gas sensor according to claim 1, characterized by
a cap having an opening for introducing ambient atmosphere towards said MEA from

an opposite side of the MEA to the water reservoir and by

a thin plate between said cap and said MEA, having a diffusion control hole connected to the opening of the cap and having a smaller diameter than that of the opening of the cap.

7. A proton conductor gas sensor according to claim 1, characterized in that

the MEA of the sensor body is sandwiched between a pair of an upper electro-conductive plate and a lower electro-conductive plate, and that

a ring-shaped resinous member, having a pair of upper and lower flanges and a groove in between them, all being inside of the member, holds rims of the upper and lower electro-conductive plates to press the rims by the upper and lower flanges for fixing the electro-conductive plates and the MEA within the ring shaped member.

8. A proton conductor gas sensor wherein water vapor is supplied from a water reservoir to a sensor body having an MEA comprising a proton conductive membrane, a sensing electrode, and a counter electrode, said sensor characterized by

a cap having an opening for introducing ambient atmosphere towards said MEA from an opposite side of the MEA to the water reservoir and by

a thin plate between said cap and said MEA, having a diffusion control hole connected to the opening of the cap and having a smaller diameter than that of the opening of the cap.

9. A proton conductor gas sensor wherein water vapor is supplied from a water reservoir to a sensor body having an MEA comprising a proton conductive membrane, a sensing electrode, and a counter electrode, said sensor characterized in that

the MEA of the sensor body is sandwiched between a pair of an upper electro-conductive plate and a lower electro-conductive plate, and that

a ring-shaped resinous member, having a pair of upper and lower flanges and a groove

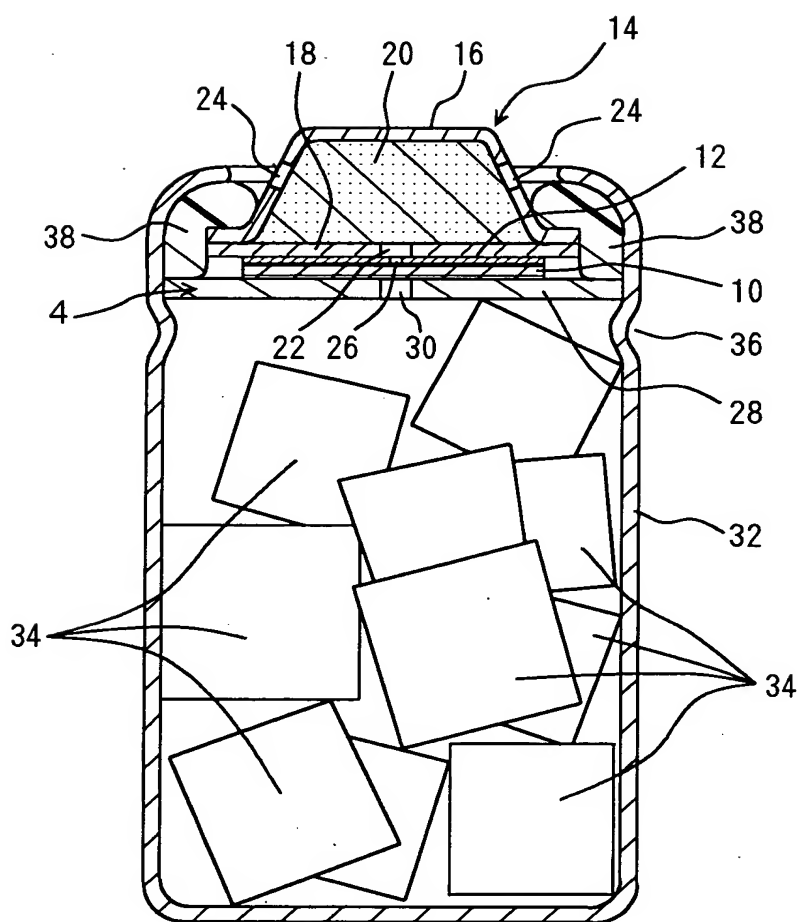
in between them, all being inside of the member, holds rims of the upper and lower electro-conductive plates to press the rims by the upper and lower flanges for fixing the electro-conductive plates and the MEA within the ring shaped member.

Abstract of the Disclosure

A proton conductor gas sensor whose durability at high temperature is enhanced by using gel not converted to sol even at high temperature in a water reservoir. Fine particles of silica are gelled by adding water thereto and agitating the mixture under shear force. The thus obtained gel (34) is placed in a water reservoir of proton conductor gas sensor (2) and fed through steam introduction port (30) to MEA (10).

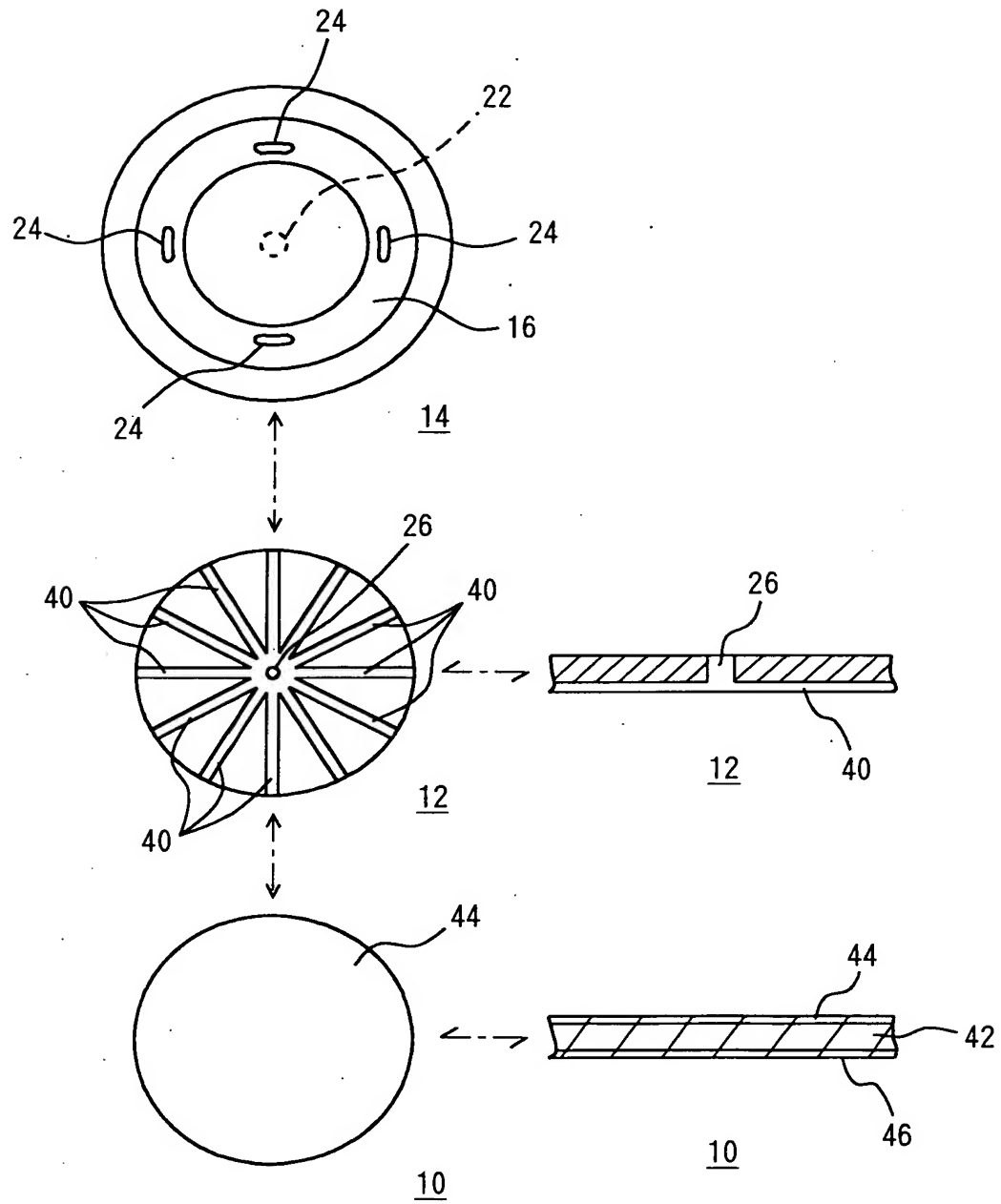
1 / 1 0

Fig. 1



2 / 1 0

Fig. 2



3 / 1 0

Fig. 3

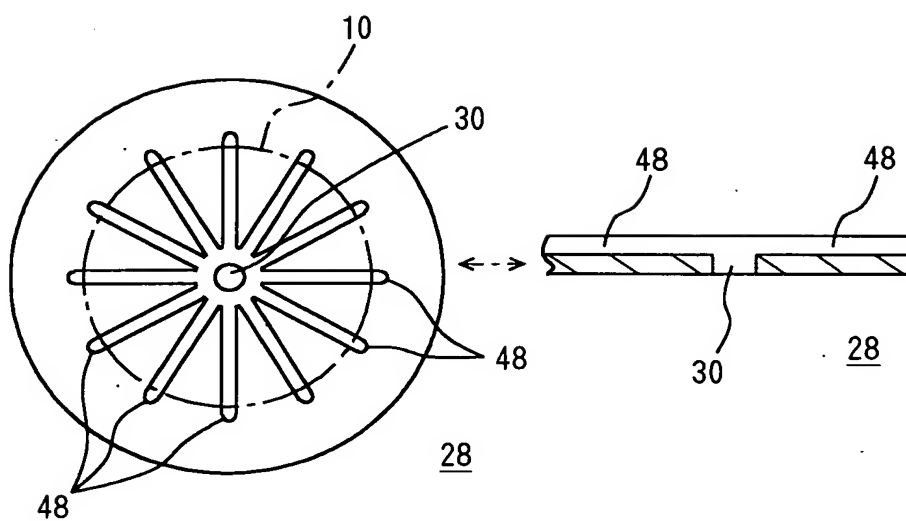
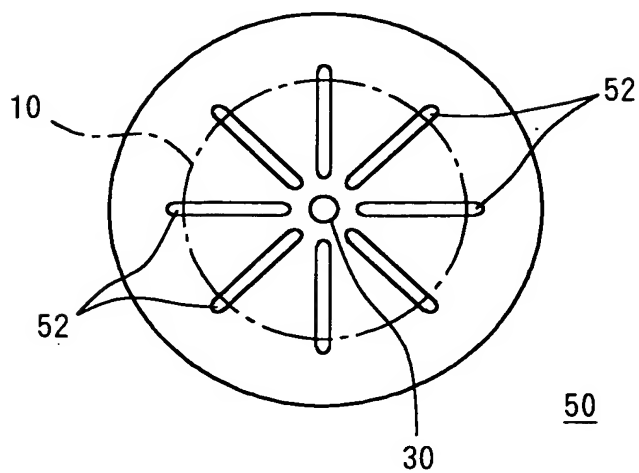


Fig. 4



4 / 1 0

Fig. 5

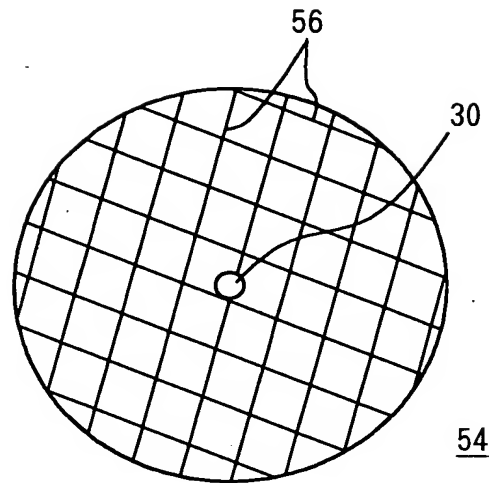
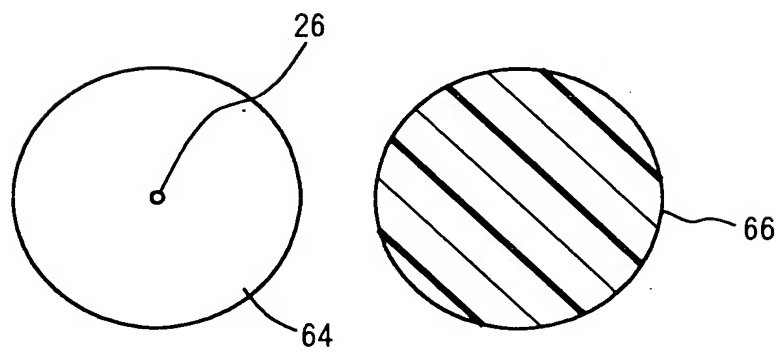


Fig. 6



5 / 1 0

Fig. 7

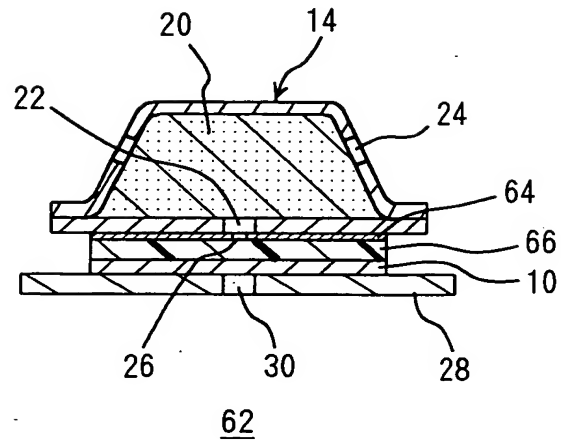
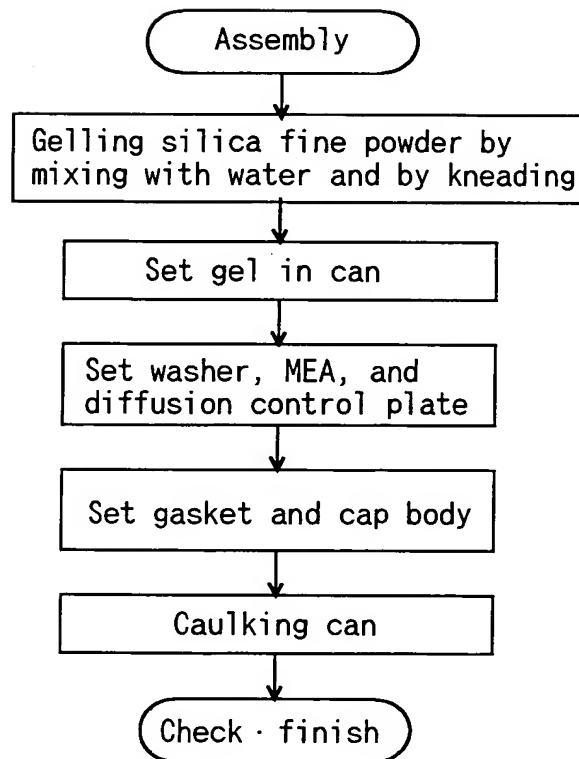
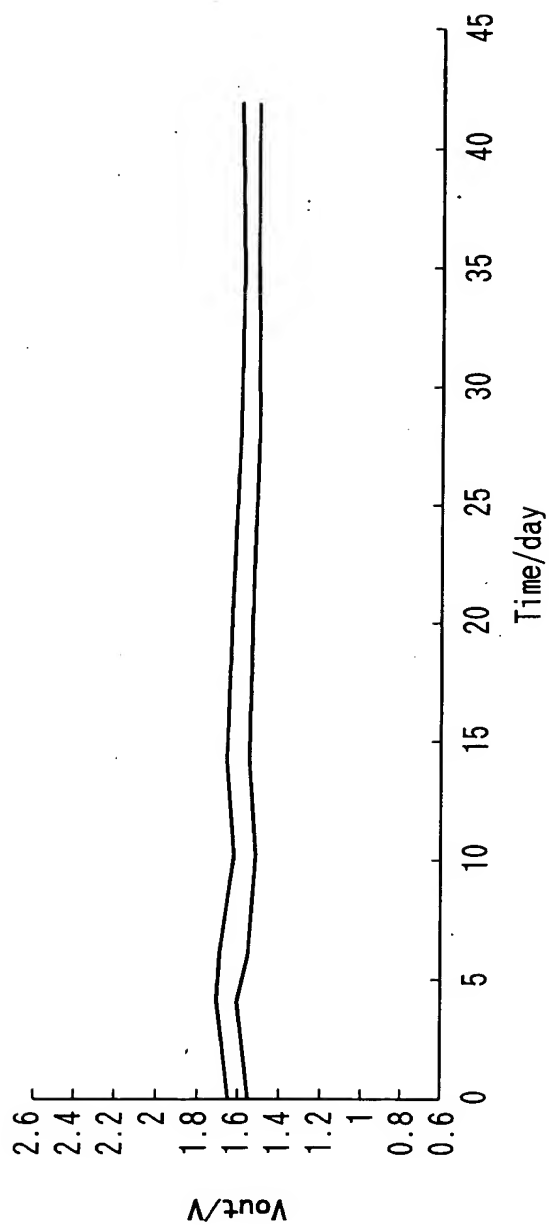


Fig. 8



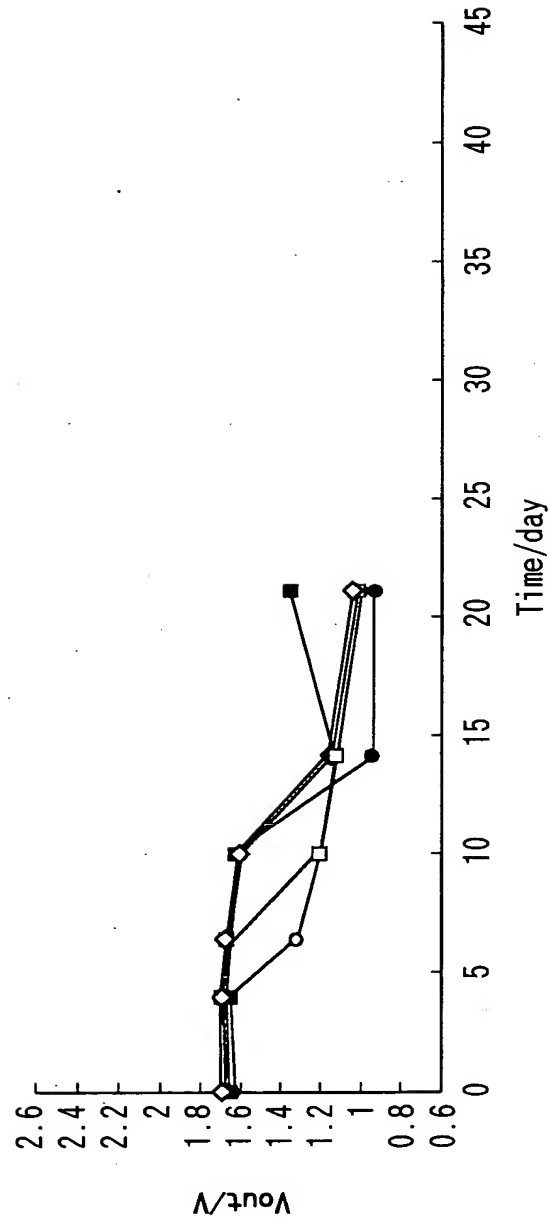
6 / 10

Fig. 9



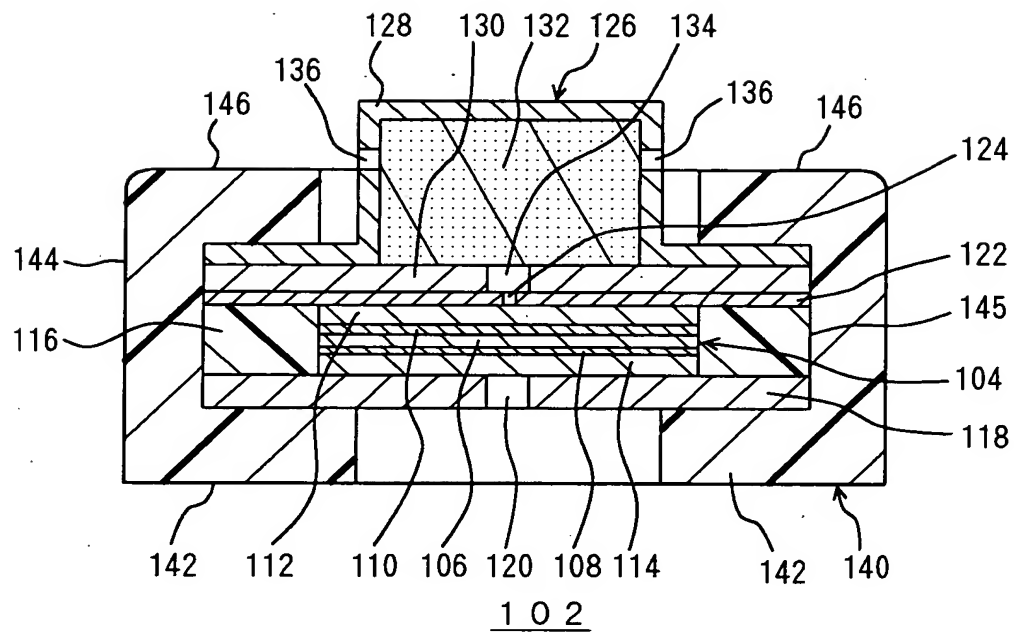
7/10

Fig. 10



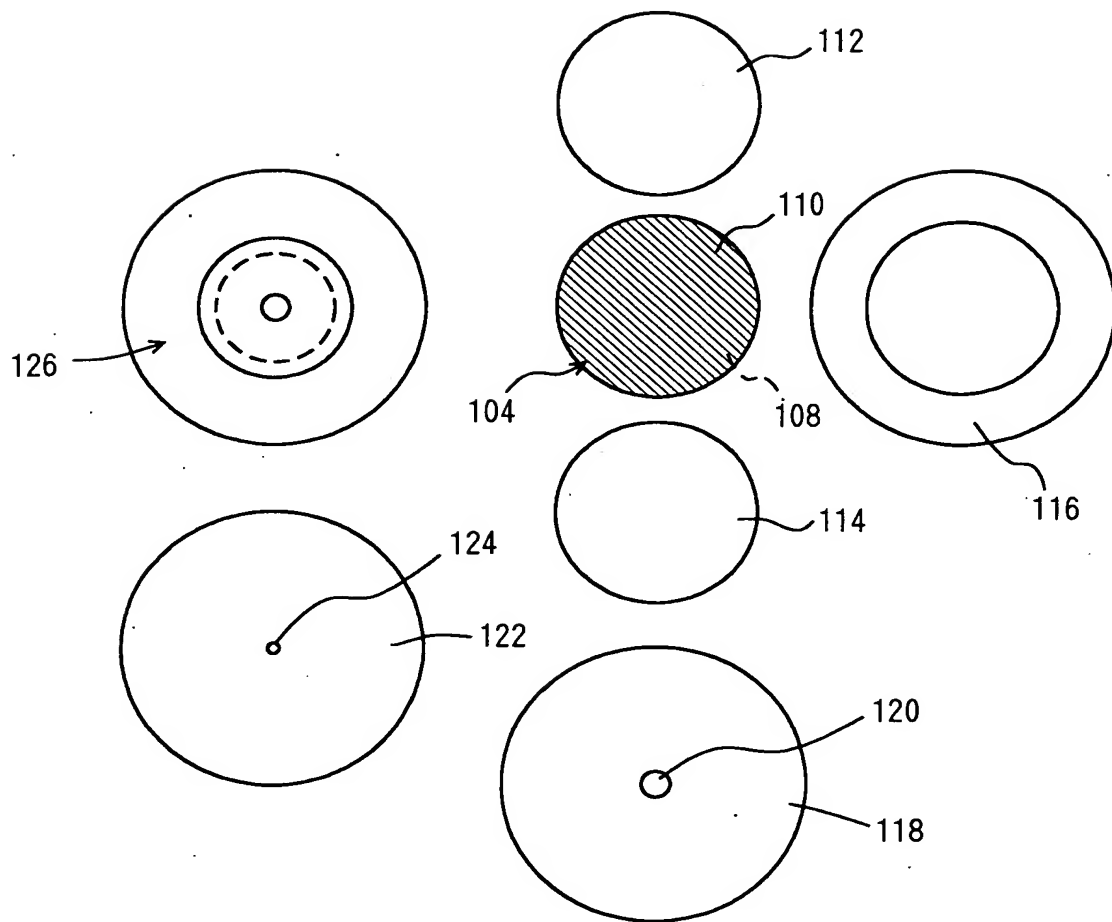
8 / 10

Fig. 11



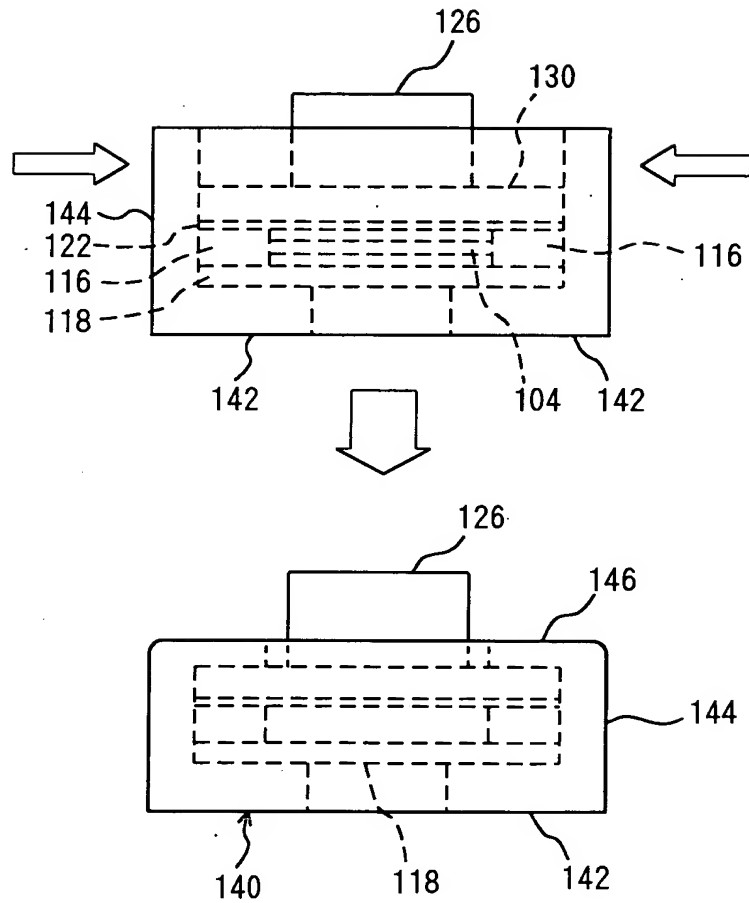
9 / 1 0

Fig. 1 2



10/10

Fig. 13



102